

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-323768

(P2002-323768A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
12/22		12/22	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(51) 出願番号	特願2002-43492(P2002-43492)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中根210番地
(22) 出願日	平成14年2月20日 (2002. 2. 20)	(72) 発明者	水谷 一良 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-45214(P2001-45214)	(72) 発明者	高橋 表 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成13年2月21日 (2001. 2. 21)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

審査請求 未請求 請求項の数 1 ○ L (全 129 頁)

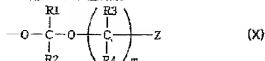
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 レジストパターンプロファイル、真空チャンバ内での引き置きによる線幅変動が改善されたポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 特定構造の酸分解性基を有する、酸的作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する下記一般式 (X) の樹脂、及び活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

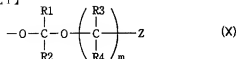


(一般式 (X) 中、R 1 及び R 2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。R 3 及び R 4 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Z は、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。m は 1 ～ 20 の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂、及び (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【化1】



一般式 (X) 中、R1 及び R2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。R3 及び R4 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。Z は、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。m は 1～20 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク等の製造に用いるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトリソレジスト組成物として、米国特許第 4,491,628 号明細書、欧州特許第 29,139 号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を变化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物からなる 3 成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる 2 成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤からなるハイブリット系に大別できる。

【0004】 特開平 9-319092 号公報において、オキシ連結を導入したアセタール基を導入した樹脂が定在波減効果等にも効果があるとして開示されている。また、特開平 10-221854 号公報では、置換アセタール基のユニットを持つ樹脂が開示されている。しかしながら、これらのアセタール基を有する樹脂では、電子線レジストとして用いた場合、電子線後方散乱の影響が強く現れ、得られるレジストパターンが逆テーパー形状のプロファイルとなった。更に電子線照射装置の真空空

チャンバー中での引き置き時間による線幅変動の改善も望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電子線、X線、又はEUV (Extreme Ultraviolet) 等の活性放射線による照射用のレジストとして、得られるパターンプロファイルの形状が優れ、更に照射装置の真空チャンバー中での引き置き時間による線幅変動も改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性を有する化合物を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明が完成するに至った。すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂、及び (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0007】

【化2】



【0008】 一般式 (X) 中、R1 及び R2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。R3 及び R4 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Z は、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。m は 1～20 の整数を表す。

【0009】 更に、好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

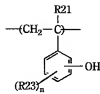
(2) 樹脂 (a) が下記一般式 (I) 及び一般式 (II) で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂であることを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0010】

【化3】



(I)



(III)

【0011】式 (I) 及び (III) 中、R21 は水素原子又はメチル基を表し、R23 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。n は 1～3 の整数を表す。W は上記一般式 (X) で示される基を表す。

【0012】(3) 樹脂 (a) が、下記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であること特徴とする上記

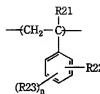
(1) に記載のポジ型電子線、X線又は EUV 用レジスト組成物。

【0013】

【化 4】



(I)



(II)



(III)

【0014】式 (I)～(III) 中、R21 は水素原子又はメチル基を表し、R22 は酸の作用により分解しない基を表し、R23 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。n は 1～3 の整数を表す。W は上記一般式 (X) で示される基を表す。

(4) 下記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位の比率が下記①～④の条件を満たすこと特徴とする (3) に記載のポジ型電子線、X線又は EUV 用レジスト組成物。

① $0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.25$

② $0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.15$

③ $(I) > (II)$

④ $0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$

(式中、(I)、(II)、(III) は、各々、一般式

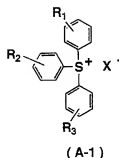
(I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位のモル分率を表す。)

【0015】(5) 式 (X) において、R1 及び R2 の少なくともひとつは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする上記 (1)～(4) のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又は EUV 用レジスト組成物。

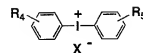
【0016】(6) 上記 (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6) 及び (A-7) で表される化合物のうち少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1)～(5) のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又は EUV 用レジスト組成物。

【0017】

【化 5】



(A-1)



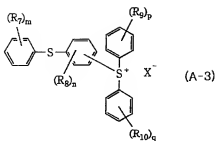
(A-2)

【0018】式 (A-1)、(A-2) 中、R1～R5 は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は -SR6 を示す。R6 はアルキル基、又はアリール基を示す。X- は、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 1 個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4～7 個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 2 個有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数 1～3 個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 3 個有するか、1～5 個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状又は分岐状の炭素数 1～10 のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0019】

5

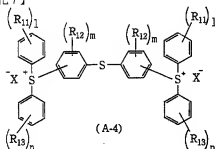
【化6】



【0020】式(A-3)中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示す。 X^- は、上記と同義である。 m 、 n 、 p 及び q は、各々1～3の整数を示す。

【0021】

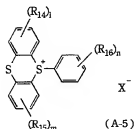
【化7】



【0022】式(A-4)中、 $R_{11} \sim R_{15}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は上記と同義である。 l 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 l 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2～3個の $R_{11} \sim R_{15}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0023】

【化8】



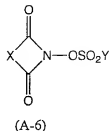
【0024】式(A-5)中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $S-R_6$ 基を示す。 R_6 、 X^- は上記と同義である。 l 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 l 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2

6

～3個の $R_{14} \sim R_{16}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0025】

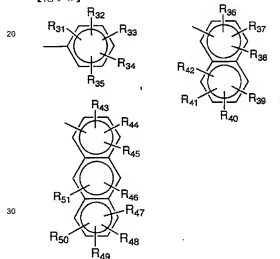
【化9】



【0026】式(A-6)中、 Y は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアルキル基。

【0027】

【化10】



【0028】で表される基を示す($R_{31} \sim R_{35}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アシロキシ基、アラルキル基もしくはアルコキシカルボニル基、又はホルミル基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、もしくはシアノ基を示し、 $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素原子及び／又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成していてもよい)。また、 Y は別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよい。 X は置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有していてもよいヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよいヘテロ原子を含んでもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリー

レン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。
また、Xは別のイミドスルホネート残基と結合していてもよい。

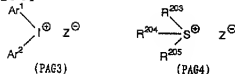


式(A-7)中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は、同一でも異なってもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0029】(7)上記(b)活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(PAG3)及び(PAG4)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0030】

【化11】



【0031】式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{200} 、 R^{204} 、 R^{206} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Zは、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{206} のうち2つおよび $A r^1$ 、 $A r^2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0032】(8)更に、活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、及び、活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを含有することを特徴とする上記(7)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0033】(9)さらに環状アミン化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

(10)さらにフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤又はその両方を含有することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

(11)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物をさらに含むことを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0034】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

(a) - 1 : 上記一般式(X)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

一般式(X)におけるR1、R2のアルキル基として

は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基が挙げられる。R3、R4は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。R1及びR2の少なくともひとつは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。

【0035】Zは、置換基を有してもよいフェニル基または脂環基を表す。Zとしての置換基を有してもよいフェニル基としては、例えば、下記の式で表される基を挙げることができる。

【0036】

【化12】



【0037】R5は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。nは0～5の整数を表す。

【0038】R5としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。R5の直鎖または分岐状アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル

[illegible]

フェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダムチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボルニルオキシフェニルエチル基、3-イソボルニルオキシフェニルエチル基、2-イソボルニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

【0042】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、キumlル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、アザリル基、ペンゾil基、シアニル基、バレルil基等のシル基、チオールオキシ基等のアロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロピニルオキシ基、アリールオキシ基、フェニルオキシ基等のアリールオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾilオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0043】上記R5の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

〔10044〕 具体的には、脂環基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6〜30個が好ましく、特に炭素数7〜25個が好ましい。これら脂環式炭化水素基は置換基をもつていてもよい。具体的な脂環式構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンあるいは下記構造が挙げられる。

【0045】

【化 13】

15

16



(1)



(2)



(3)



(4)



(5)



(6)



(7)



(8)



(9)



(10)



(11)



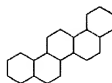
(12)



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



(26)



(27)

【0046】

30 【化14】

17



(28)



(29)



(30)



(31)



(32)



(33)



(34)



(35)



(36)



(37)



(38)



(39)



(40)



(41)



(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



(47)

【0047】上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が好ましい。

【0048】これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ

30

基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0049】また、Zの脂環基として、下記のものも好ましい。

【0050】

【化15】



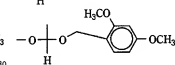
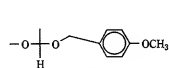
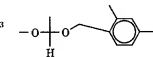
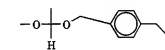
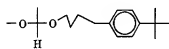
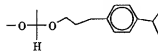
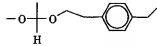
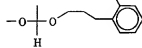
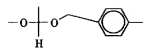
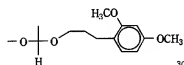
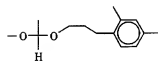
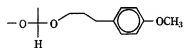
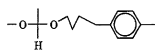
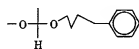
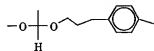
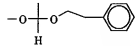
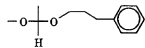
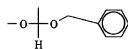
【0051】R5及びnは、前述のものと同様である。

【0052】一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0053】

【化16】

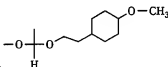
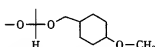
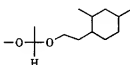
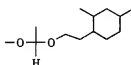
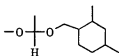
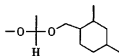
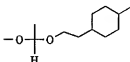
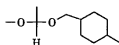
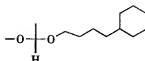
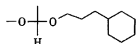
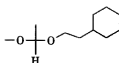
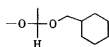
40



【0054】

30

【化17】



【0055】本発明における一般式(X)で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(以下、一般式(X)で示される基を有する樹脂ともいう)は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(X)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。一般式(X)で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(X)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(X)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。次に、一般式(X)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH、好ましくは-R⁹-COOHもしくは-Ar-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述する酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。ここで、-R⁹-は置換基を有してもよい2個以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2個以上の芳香族基を表す。

【0056】本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂で

ある。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, 又はp-ヒドロキシスチレン(これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいはo-, m-, 又はp-ヒドロキシ-α-メチルスチレン(これらを総称してヒドロキシ-α-メチルスチレンと言う)に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ-α-メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、α-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

【0057】本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位の含有量としては、全繰り返し単位に対して50モル

23

%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0058】本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでもよい。

【0059】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルは1-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

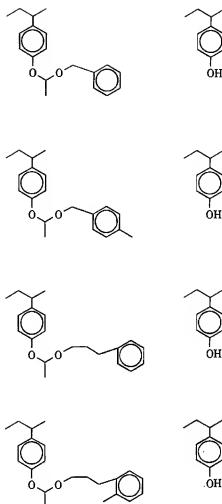
【0060】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂の重量平均分子量は3000～80000が好ましく、より好ましくは5000～50000である。分子量分布(Mw/Mn)の範囲は、1.01～4.0であり、好ましくは1.05～3.00とである。このような分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合、ラジカル重合等の手法を用いることが好ましい。

【0061】このような一般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的な構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

【化18】

24

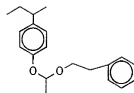


【0063】

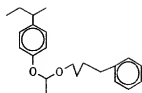
【化19】

40

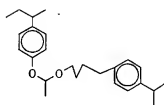
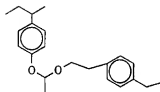
25



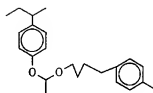
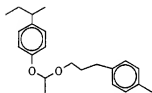
26



10



20



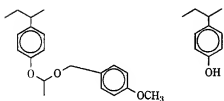
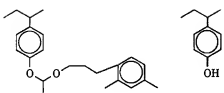
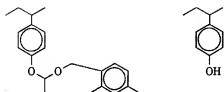
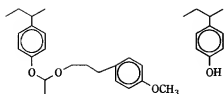
【0064】
【化20】

30 【0065】
【化21】

40

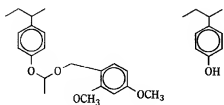
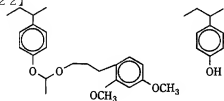
50

27



【0066】

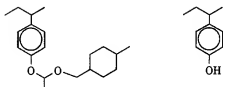
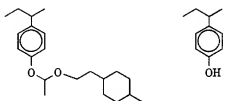
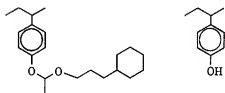
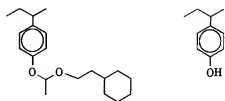
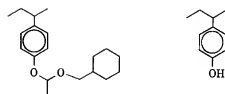
【化22】



【0067】

【化23】

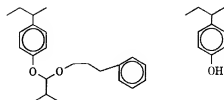
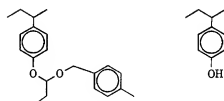
28



30

【0068】

【化24】



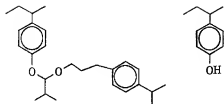
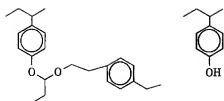
40

【0069】

【化25】

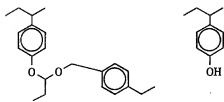
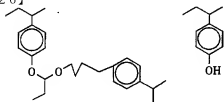


29



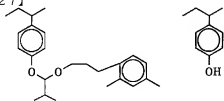
【0070】

【化26】



【0071】

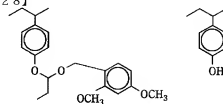
【化27】



30

【0072】

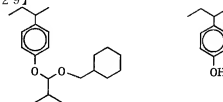
【化28】



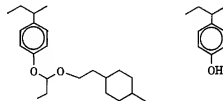
【0073】

【化29】

10



20

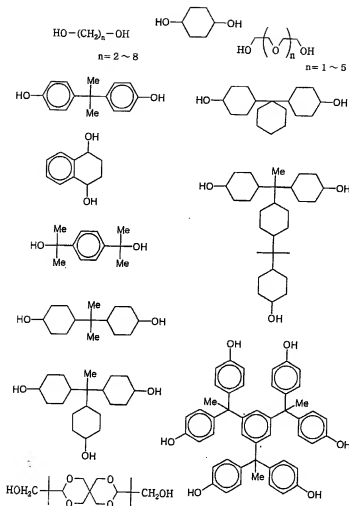


【0074】本発明で用いる樹脂（一般式（X）で示される基を含有する樹脂）は、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加して、ポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の数に対して、0.01～1.0mol%、好ましくは0.05～8mol%、更に好ましくは0.1～5mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0075】

【化30】

40



【0076】(a) - 2: 上記一般式 (I) で示される構造単位及び (III) で示される構造単位を含有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂、また、更に上記一般式 (II) で示される構造単位を有する酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂について説明する。

【0077】R 21 は、水素原子又はメチル基を表す。R 22 における酸の作用により分解しない基 (酸安定基ともいう) としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基 (但し、-O-第3級アルキルは除く)、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基であ

る。

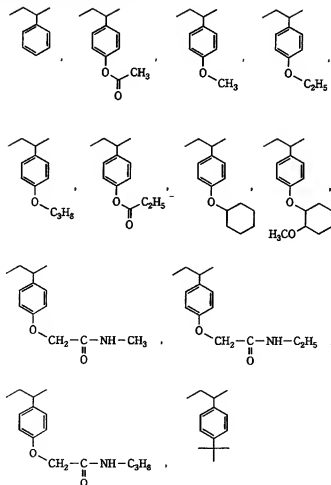
【0078】R 22 の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数 1~4 個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3~10 個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2~4 個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2~4 個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメンル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6~14 個のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数 1~4 個のアルコキシ基が好ましい。

【0079】上記 R 23 におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、s

sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル等のような炭素数1～8個のものが好ましく、アリール基としては、フェニル、キシリル、トルイル、クメンル、ナフチル、アントラセニル等のような炭素数6～14のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ヒドロキシエトキシ、プロポキシ、ヒドロキシプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ等のような炭素数1～4個のものが好ましく、アシル基としては、ホルミル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ペンゾイル等の炭素数1～7のものが好ましく、アシロキシ基としては、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ペンゾイルオキシ等の炭素数2～7個のものが好ましい。

【0080】一般式(1)における置換基Wは、前記一般式(X)で表される基を表す。

【0081】一般式(1)で示される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位の具体的構造は、先に一



【0085】

般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的構造として例示した樹脂におけるものを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

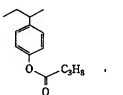
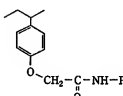
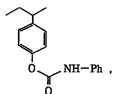
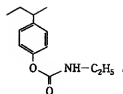
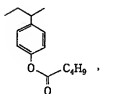
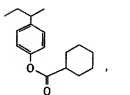
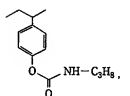
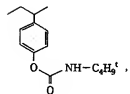
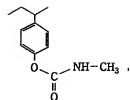
【0082】また、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位とともに、一般式(II)で表される構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することも好ましい。また、この構造単位を導入することによってより矩形性の優れたプロファイルを作成できる。さらには、一般式(1)で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

【0083】このような一般式(II)で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

【化31】

【化32】



【0086】これら一般式 (II)、又は一般式 (III) で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

【0087】本発明において、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂は、一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で表される構造単位の他に共重合成分として他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0088】本発明の樹脂における一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で表される構造単位の含有量は、合計で、一般的に 50～100 モル%、好ましくは 60～100%、より好ましくは 70～100 モル% である。

【0089】本発明では、一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位の比率が下記①～④の条件を満たすことが好ましい。

① $0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.2$

5

② $0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.1$

5

③ $(I) > (II)$

④ $0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$

(式中、(I)、(II)、(III) は、各々、一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位のモル分率を表す。)

40 本発明の樹脂は上記条件を満たすことにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

【0090】一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で示される繰り返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰り返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせ樹脂中に存在させてもよい。また本発明のポジ型感光性組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが

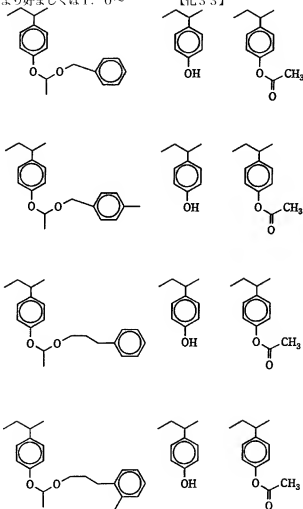
共重合されていてもよい。

【0091】上記の方法によって合成される上記一般式(Ⅰ)、一般式(Ⅱ)又は一般式(Ⅲ)の繰り返し構造単位を有する樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~

3.5、特に好ましくは1.0~3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。一般式(Ⅰ)、一般式(Ⅱ)又は一般式(Ⅲ)の繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0092】

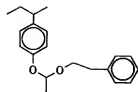
【化33】



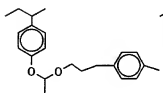
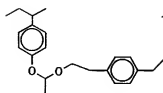
【0093】

【化34】

39



40



【0094】

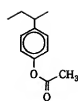
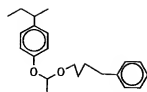
【化35】

30

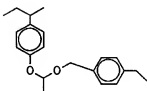
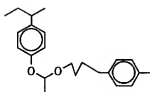
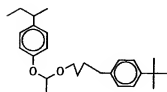
40

50

41



42



【0095】

【化36】

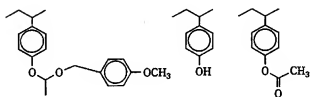
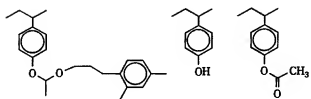
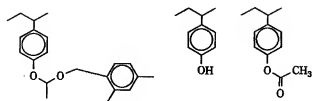
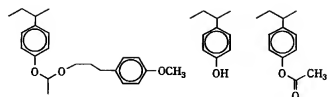
30

40

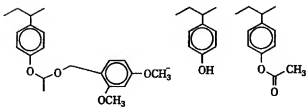
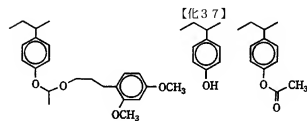
50

43

44



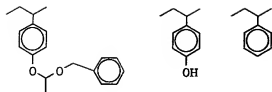
【0096】



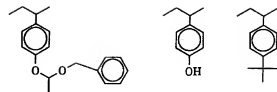
【0097】

【化38】

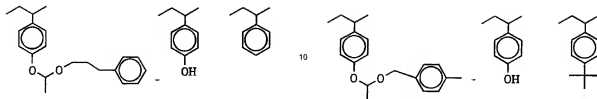
45



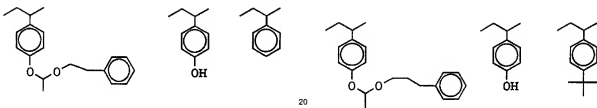
46



10



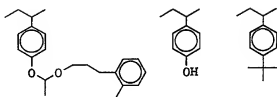
20



【0098】

【化39】

30



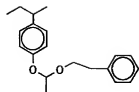
【0099】

【化40】

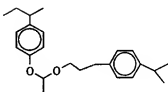
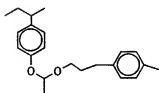
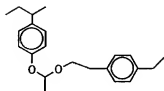
40

(25)

47



48



【0100】

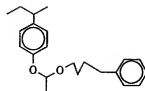
【化41】

30

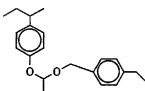
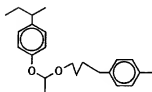
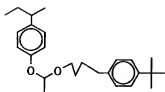
40

50

49



50



【0101】

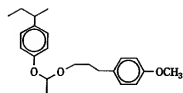
【化42】

30

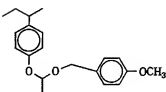
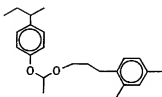
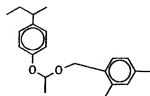
40

50

51

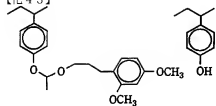


52



【0102】

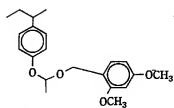
【化43】



30

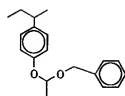
【0103】

【化44】

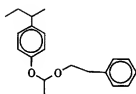
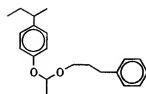


40

53



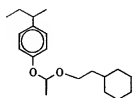
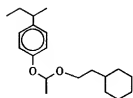
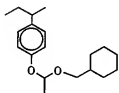
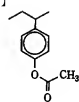
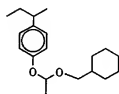
54



20

【0104】

【化45】



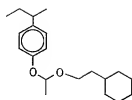
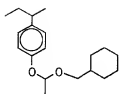
【0105】

【化46】

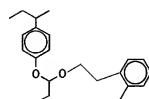
50

55

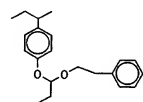
56

【0106】
【化47】

10

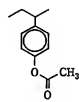
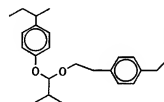
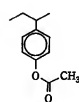


【0107】



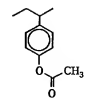
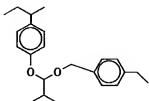
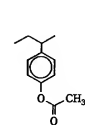
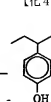
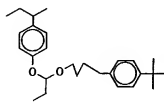
20

【化48】



【0108】

【化49】

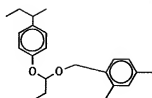


【0109】

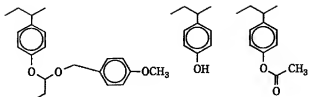
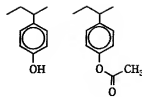
50

【化50】

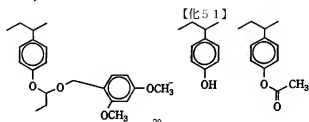
57



58



【0110】

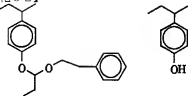


【化5.1】

20

【0111】

【化5.2】

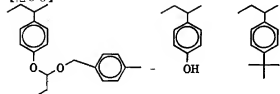


【0113】

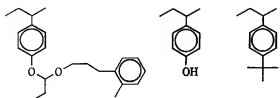
【化5.4】

【0112】

【化5.3】

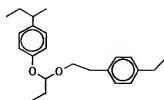


30

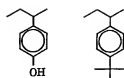
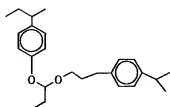
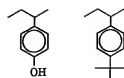


40

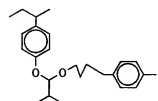
59



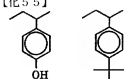
60



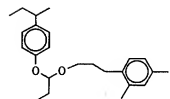
【0114】



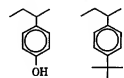
【化55】



【0115】

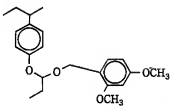


【化56】



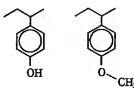
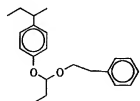
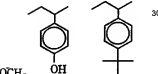
【0116】

【化57】

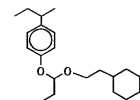


【0117】

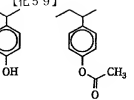
【化58】



【0118】



【化59】



【0119】上記一般式(X)で示される基を有する樹脂のポジ型感光性組成物中(塗布溶媒を除く)の含有量

50

は、好ましくは50~99重量%、更に好ましくは70~97重量%である。また、本発明においては、他の酸

分解性基を有する樹脂を併用してもよい。本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる他の酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOAr$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOAr$ 、又は $-Ar-R^0-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで Ar は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{04})(R^{05})(R^{06})$ 又は $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-Ar$ 又は $-COO-Ar$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0120】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0121】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ を含有する基、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0122】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)で測定(23℃)して170Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330Å/秒以上のものである(Aはオンパストローム)。また、矩形プロファイルを作成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o -, m -, p -ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはア

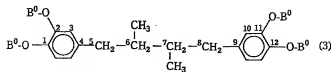
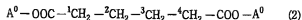
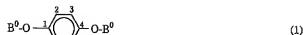
ルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、 O -アルキル化もしくは O -アシル化合物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0123】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0124】上記酸発生剤、酸で分解し得る基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合してもよい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。また、本発明に使用される酸分解性低分子溶解阻止化合物は、一般式(X)で示される酸分解基を少なくとも1種含有してもよい。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0125】

【化60】



酸分解性基：-COO-A⁰、-O-B⁰

【0126】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0127】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち-COO-A⁰、-O-B⁰基を含む基としては、-R⁰-COO-A⁰、又は-Ar-R⁰-O-B⁰で示される基が挙げられる。ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)-Si(R⁰⁴)(R⁰⁵)(R⁰⁶)-C(R⁰⁷)(R⁰⁸)(R⁰⁹)-O-R⁰⁶基を示す。B⁰は、A⁰又は-CO-O-A⁰基を示す。

R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁶は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁵はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹~R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹~R⁰³、及びR⁰⁴~R⁰⁶の内2つの基が結合して環を形成してもよい。R⁰は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは多環の置換基を示し、-Arは単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0128】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基、クメンル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキ

シプロキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バシリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0129】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0130】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-25606号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-1260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特開平3-33229号、特開平3-230790号、特開平3-320438号、特開平4-25157号、特開平4-52732号、特開平4-103215号、特開平4-104542号、特開平4-107885号、特開平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上示した

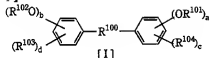
基、 $-R^9-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0131】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-10785号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

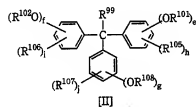
【0132】より具体的には、一般式 [I] ~ [XV] で表される化合物が挙げられる。

【0133】

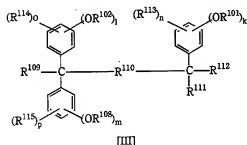
【化61】



20



30



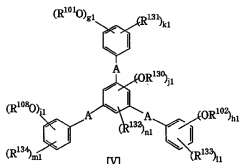
40

【0134】

【化62】



[IV]



IV

【0135】 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R-O-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0136】 R^{100} : $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{NHC}$
 $\text{ONH}-$, $-\text{NHC}\text{OO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}$
 $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_3-$, もしくは

【0137】

【化 6 3】



【0138】ここで、 $G=2\sim 6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 。

R¹⁵²、R¹⁵⁴：アルキレン基、

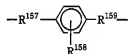
R¹⁵³ : 水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R⁹⁹、R¹⁰³ ~ R¹⁰⁷、R¹⁰⁹、R¹¹¹ ~ R¹¹⁸、R¹³¹ ~ R¹³⁴ : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アリール基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは-N(R¹⁵⁵) (R¹⁵⁶) (R¹⁵⁵、R¹⁵⁶ : H、アルキル基、もしくはアリール基)

R¹¹⁰ : 単結合、アルキレン基、もしくは

【0 1 3 9】

【化 6-4】



20 【0140】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、-O-、-S-、-CO-、もしくはカルボキシル基。

R¹⁵⁸ : 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アリロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シノ基、もしくはカルボキシル基。但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 α -ブトキシカルボニルメチル基、デトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- α -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

30 【O141】 R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチン基、もしくはハロアルキレン基、但し本発明において低級アルキレン基は炭素数1～4のアルキレン基を指す、A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、a～v、g1～n1：複数の時、括弧内の基は同一又は異なっていることもない。

$a \sim q, s, t, v, g_1 \sim i_1, k_1 \sim m_1$: 0 もしくは 1~5 の整数、

40 $r, u : 0$ もしくはは $1 \sim 4$ の整数.

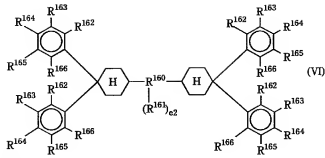
j_1, n_1 : 0もしくは1~3の整数、

$$(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (g_1+h_1+i_1+j_1) \geq 2$$
$$(1+n_1) \leq 3,$$
$$(r+u) \leq 4.$$
$$(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g+l+k), (h+l+l), (i+l+m) \leq 5,$$

を表す。

【0 1 4 2】

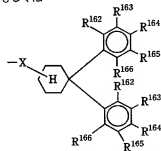
【化6 5】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-\overset{O}{\underset{O}{S}}-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



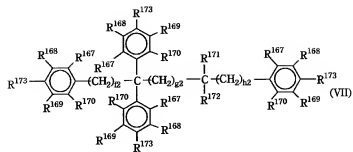
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-CO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-CO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X: 2価の有機基、

e_2 : 0 もしくは 1、を表す。 30

[0143]

[化66]



ここで、

R^{167} 、 R^{170} ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各 4～6 個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171} 、 R^{172} ：水素原子、アルキル基もしくはは

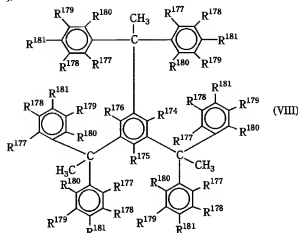


R^{173} ：少なくとも 2 つは $-O-R^0-CO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

f_2 、 h_2 ：0 もしくは 1、
 g_2 ：0 もしくは 1～4 の整数、
 を表す。

【0144】

【化67】



ここで、

$R^{174}-R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基ではなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^a-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~45重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%である。

【0145】更に、アルカリ溶解性を調整するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。そのようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、 α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、 o/p -及び m/p -ポリヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部 O -アルキル化物(例えば、5~30モル%の O -メチル化物等)もしくは O -アシル化物(例えば、5~30モル%の o -アセチル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシ

スチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O -アルキル化、もしくは O -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0146】所定のモノマーとしては、フェノール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 o -クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、 m -エチルフェノール、 p -エチルフェノール、 o -エチルフェノール、 p - t -ブチルフェノール、 p -オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、 p -メトキシフェノール、 m -メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、 m -エトキシフェノール、 p -エトキシフェノール、 m -プロポキシフェノール、 p -プロポキシフェノール、 m -ブトキシフェノール、 p -ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、 m -クロ

ロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0147】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上を組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、辛酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0148】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1000~30000の範囲であることが好ましい。1000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく30000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2000~20000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、好ましくは5~30重量%である。

【0149】本発明で用いられる酸発生剤(b)としての活性放射線(電子線、X線又はEUV)の照射により酸を発生する化合物とは、酸発生剤(b)を含有するレジスト膜が、活性放射線の照射を受けることにより、酸を発生する化合物でさえあればよい。即ち、酸発生剤が直接、照射を受け酸を発生する化合物であっても、照射により樹脂などの構成成分から2次電子が放出され、そ

れにより酸を発生する化合物であってもよい。本発明で使用されるこのような化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素顔料の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザ光)、ArFエキシマレーザ光、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物の中から適宜に選択して使用することができる。

【0150】たとえばジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨドニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げる事ができる。

【0151】また、これらの酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0152】さらにV.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0153】本発明においては、酸発生剤(b)として、上記一般式(A-1)~(A-7)で示される、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する化合物が好ましく使用される。以下、一般式(A-1)~(A-7)で示される化合物について詳細に説明する。

一般式(A-1)~(A-3)で示される酸発生剤前記一般式(A-1)~(A-3)における、R₁~R₆及びR₇~R₁₀のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、素素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0154】置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原

子、沃素原子)、炭素数6〜10個のアリール基、炭素数2〜6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(A-1)〜

(A-3)で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、X⁻として、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4〜7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数1〜3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するか、1〜5個のハロゲン原子を有するか、もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1〜10個のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸(上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸)の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0155】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8〜20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8〜20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4〜7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4〜7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ

基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1〜3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1〜3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができ、好ましくはフッ素原子である。直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1〜10個のエステルとしては、メチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、i-プロピルエステル基、n-ブチルエステル基、i-ブチルエステル基、t-ブチルエステル基、n-ヘキシルエステル基、i-ヘキシルエステル基、t-ヘキシルエステル基、n-ヘプチルエステル基、i-ヘプチルエステル基、t-ヘプチルエステル基、n-オクチルエステル基、i-オクチルエステル基、t-オクチルエステル、n-ノニルエステル基、i-ノニルエステル基、t-ノニルエステル基、n-デカニルエステル基、i-デカニルエステル基、t-デカニルエステル、シクロプロピルエステル基、シクロブチルエステル基、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシルエステル基、シクロヘプチルエステル基、シクロオクチルエステル基、シクロノニルエステル基、シクロデカニルエステル基等が挙げられる。

【0156】また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、炭素数6〜10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

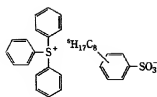
【0157】以下に、これらの化合物の具体例(A-1-1)〜(A-1-6)、(A-2-1)〜(A-2-59)、(A-3-1)〜(A-3-35)を示すが、これに限定されるものではない。

【0158】

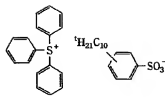
【化68】

79

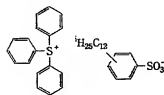
80



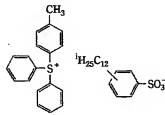
(A-1-1)



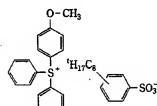
(A-1-2)



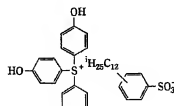
(A-1-3)



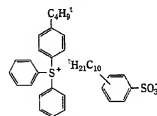
(A-1-4)



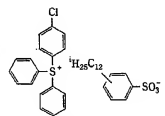
(A-1-5)



(A-1-6)



(A-1-7)



(A-1-8)

30

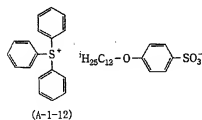
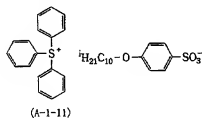
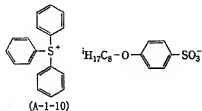
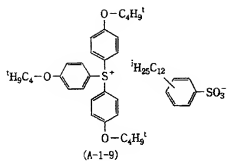
【0159】

【化69】

40

50

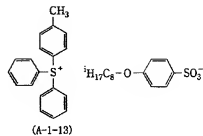
81



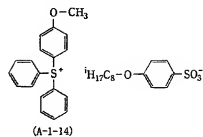
【0160】

【化70】

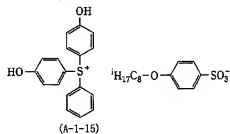
82



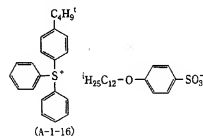
10



20



30

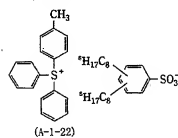
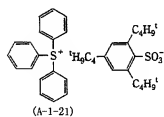
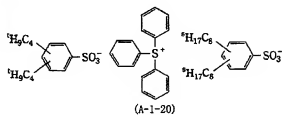
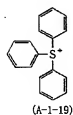
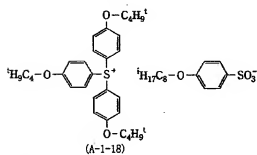
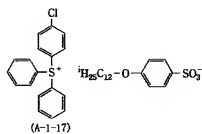


【0161】

【化71】

40

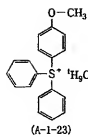
50



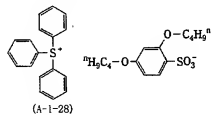
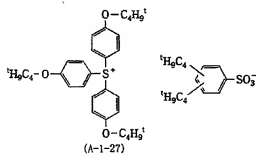
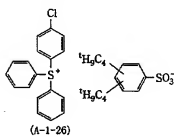
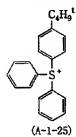
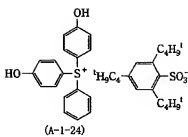
【 0 1 6 2 】

【 化 7 2 】

85



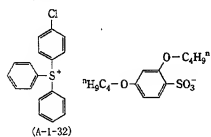
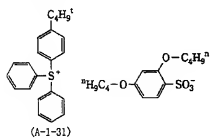
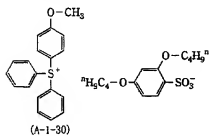
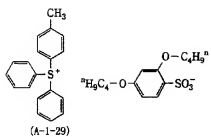
86



【 0 1 6 3 】
【 化 7 3 】

【0164】

【化74】



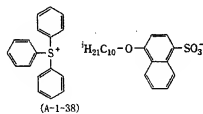
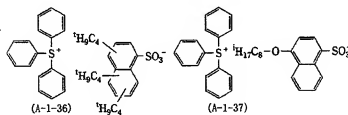
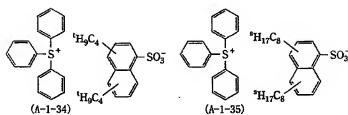
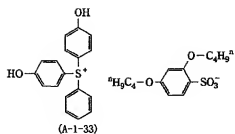
10

20

30

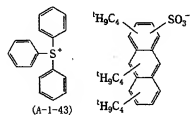
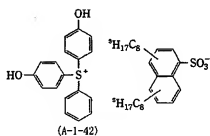
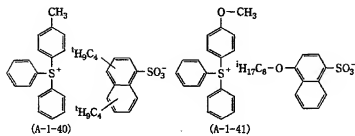
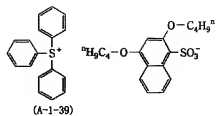
40

50



【0165】

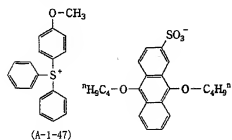
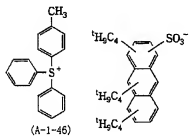
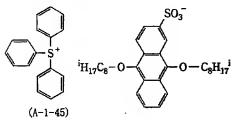
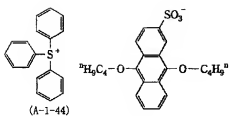
【化75】



【0166】

【化76】

【0167】
【化77】



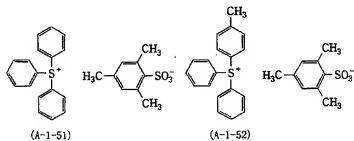
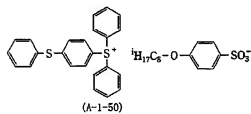
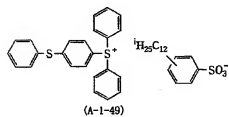
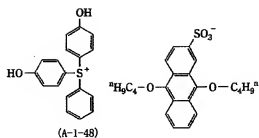
10

20

30

40

50

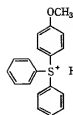


【0168】

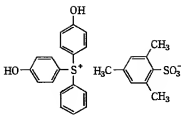
【化78】

97

98



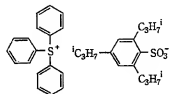
(A-1-53)



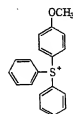
(A-1-54)



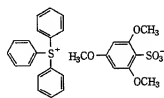
(A-1-55)



(A-1-56)



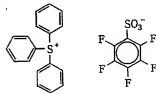
(A-1-57)



(A-1-58)



(A-1-59)



(A-1-60)

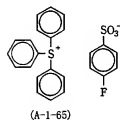
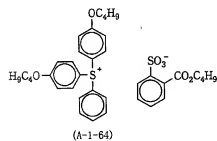
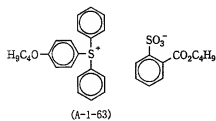
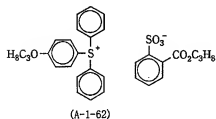
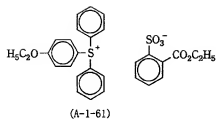
【0169】

【化79】

30

40

50

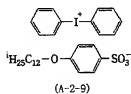
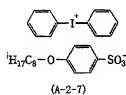
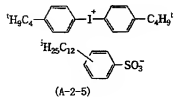
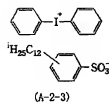
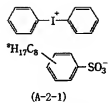


【0171】

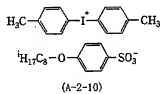
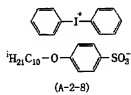
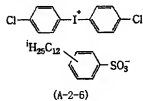
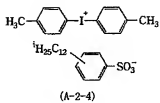
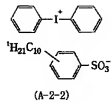
【0170】
【化80】

【化81】

101



102



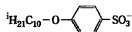
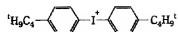
30

【0172】

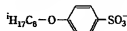
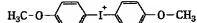
【化82】

40

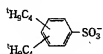
50



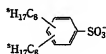
(A-2-11)



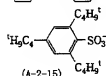
(A-2-12)



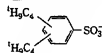
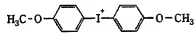
(A-2-13)



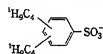
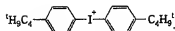
(A-2-14)



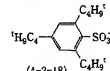
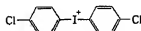
(A-2-15)



(A-2-16)



(A-2-17)

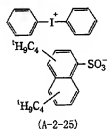
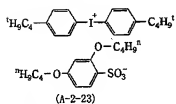
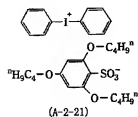
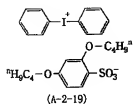


(A-2-18)

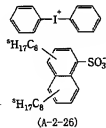
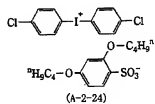
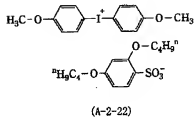
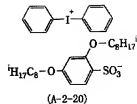
【化 83】

【0173】

105



106



【0174】

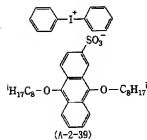
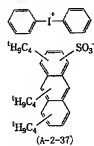
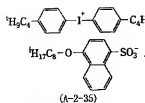
【化84】

30

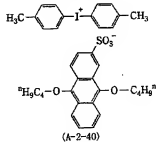
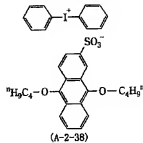
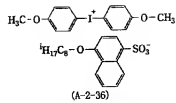
40

50

109



110



【0176】

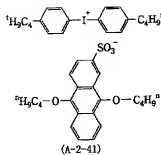
【化86】

30

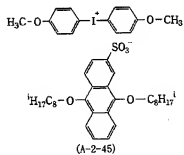
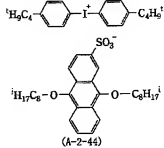
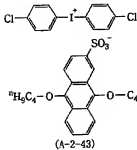
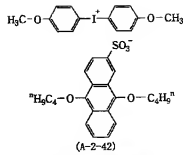
40

50

111



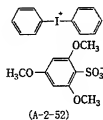
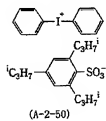
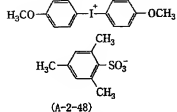
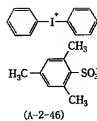
112



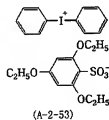
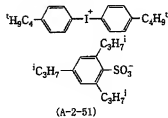
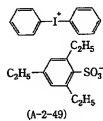
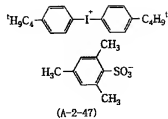
【0177】

【化87】

113



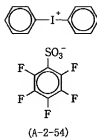
114



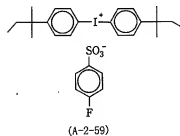
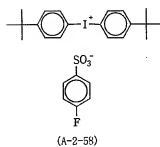
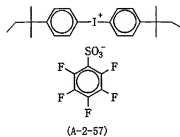
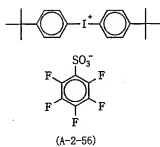
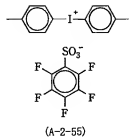
【0178】

30 【化88】

115



116



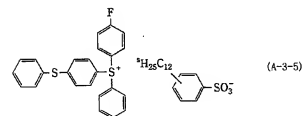
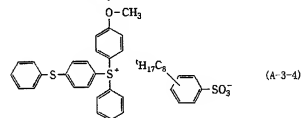
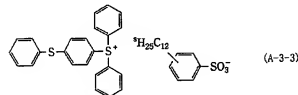
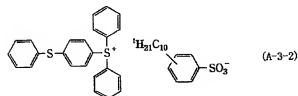
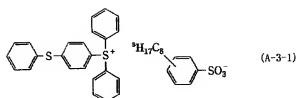
【0179】

【化89】

30

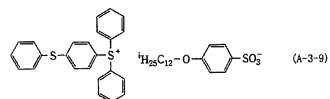
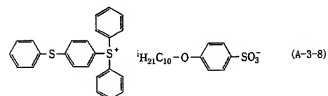
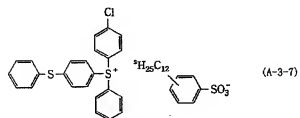
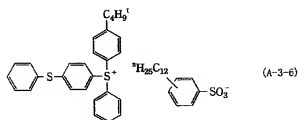
40

50



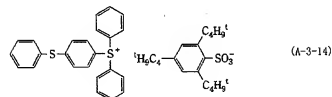
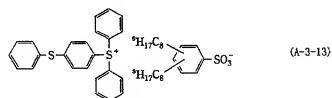
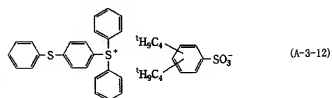
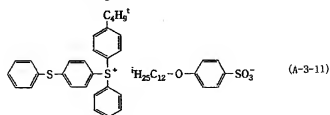
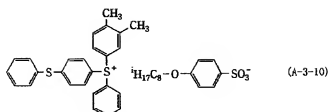
【0180】

【化90】



【0181】

30 【化91】

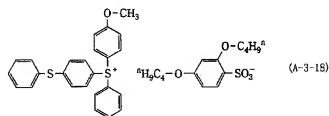
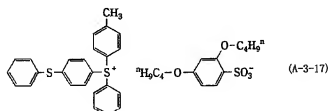
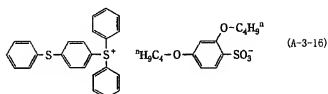
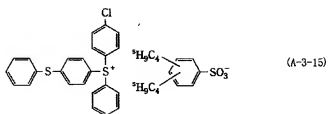


【0182】

【化92】

123

124

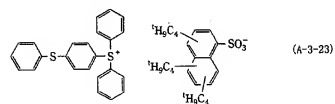
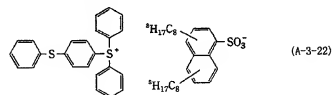
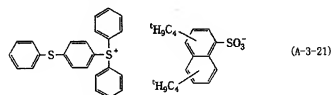
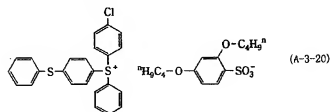
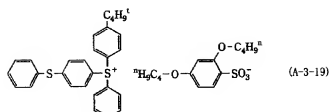


【0183】

30 【化93】

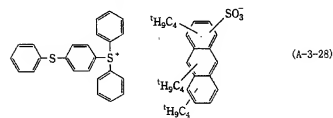
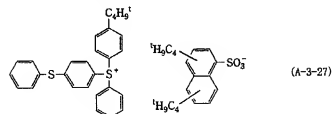
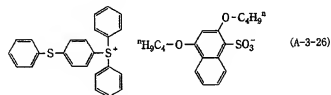
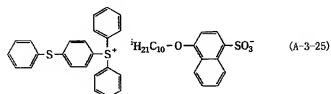
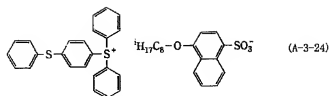
40

50



【0184】

【化94】

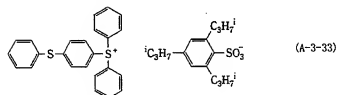
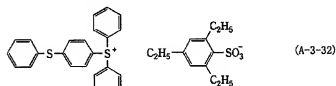
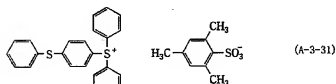
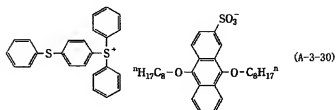
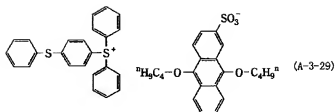


【0185】

【化95】

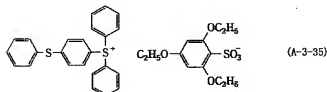
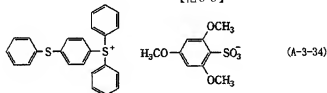
129

130



【0186】

【化96】



【0187】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-1)～(A-3)で表される化合物は、例えば対応するCl⁻塩(一般式(A-1)～(A-3)でX⁻をCl⁻で置換した化合物)と、X⁺・Y⁻で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-1)～(A-3)の場合と同義であ

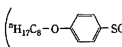
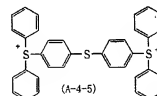
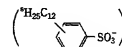
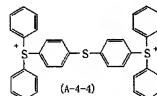
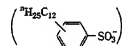
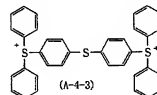
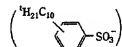
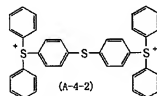
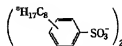
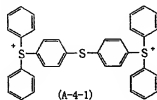
り、Y⁻はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0188】一般式(A-4)、(A-5)で示される酸発生剤

一般式(A-4)、(A-5)において、R₁₁～R₁₃、

R₁₄～R₁₆におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記R¹～R⁵のものと同様のものを具体例として挙げることができる。R₆、Xは、前記と同義である。

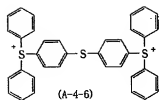
【0189】また、1、m、nが各々2又は3の場合、2又は3個のR₁₁～R₁₃あるいはR₁₄～R₁₆のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素からなる環を形成してもよい。



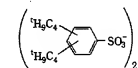
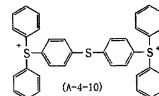
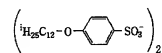
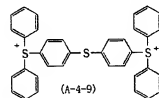
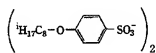
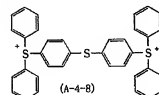
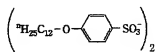
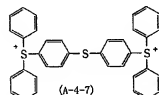
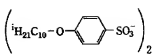
【0192】

【化98】

133



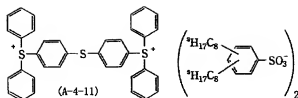
134



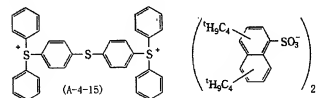
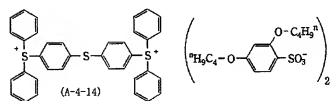
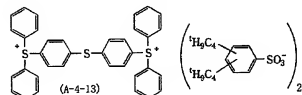
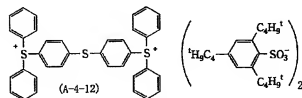
【0193】

【化99】

135



136

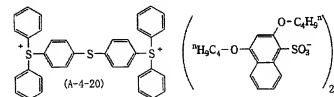
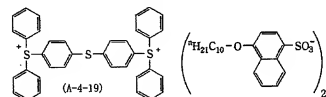
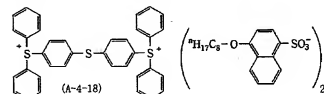
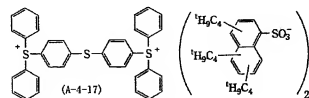
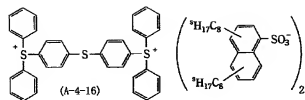


【0194】

【化100】

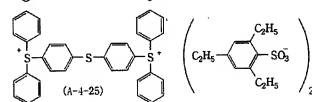
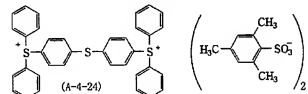
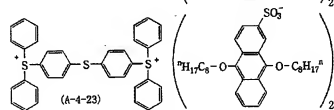
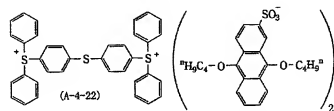
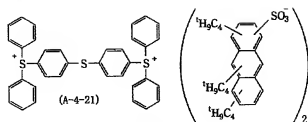
137

138



【0195】

【化101】

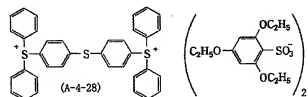
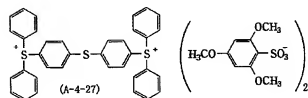
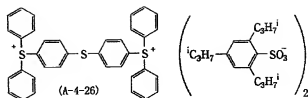


【0196】

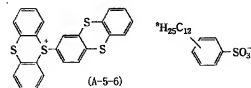
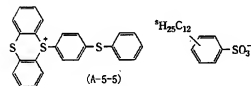
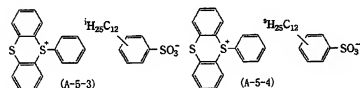
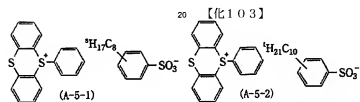
【化102】

141

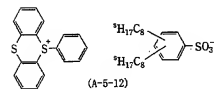
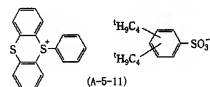
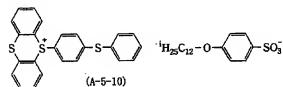
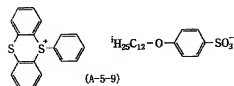
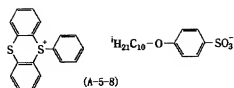
142



【0197】



【0198】

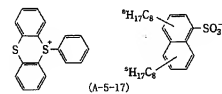
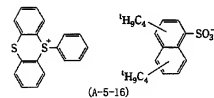
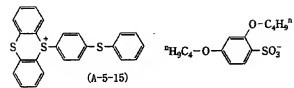
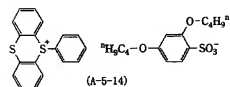
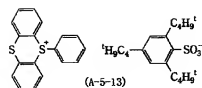


【0199】

【化105】

145

146

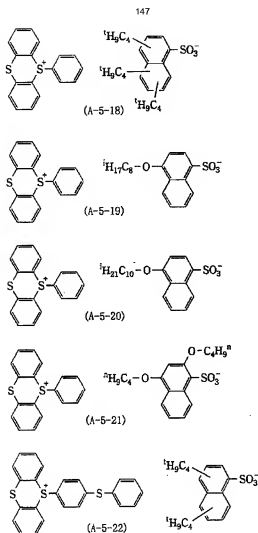


【0200】
【化106】

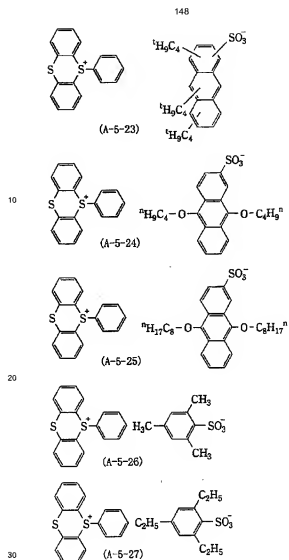
30

40

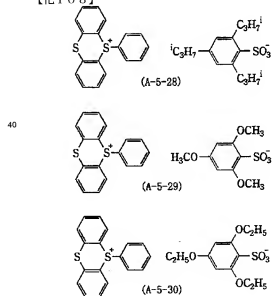
50



[0201]
[化107]



[0202]
[化108]



【0203】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-4)、(A-5)で表される化合物は、例えば対応するC1塩(一般式(A-4))、(A-5)でX'をC1'で置換した化合物)と、X・Y'で表わされる化合物(X'は一般式(A-4)、(A-5)の場合と同義、Y'はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0204】一般式(A-6)で表される酸発生剤前記一般式(A-6)におけるY及びR₃₁～R₅₁の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0205】また、Yのアルキル基としてはベンジル基もしくはフェニル基のような炭素数7～12個のアルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1～4の低級アルキル基、炭素数1～4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0206】R₃₁～R₅₁のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1～20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基などの置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホアルキル基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数1～4個のスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基のような置換基又は無置換のベンゼンスルホニルアミノ基が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基などの炭素数2～20個のアルコシカルボニル基が挙げられる。

【0207】アシルオキシ基としてはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような炭素数2～20個のアシルオキシ基が挙げられる。アルキル基としては置換または無置換ベン

ジル基、置換または無置換フェニル基などの炭素数7～15個のアルキル基があげられる。アルキル基の好ましい置換基としては前記にあげたものと同じものがあげられる。

【0208】R₃₁～R₅₁においては、R₃₁～R₃₅、R₃₆～R₄₂及びR₄₃～R₅₁はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素及び/又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成してもよい。このような5～8員環としては、例えばシクロヘキササン、ピリジン、フラン又はピロリジンがあげられる。また、X、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよく、2量体、3量体を形成していてもよい。別のイミドスルホネートとしては、一般式(A-6)で表される化合物で、X又はYのところで1個の基になったものがあげられる。

【0209】Xのアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～10個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基などがあげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコシカルボニル基はR₃₁～R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0210】環状アルキレン基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシル基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルキレン基、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプテン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルキレン基が挙げられ、シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコシカルボニル基はR₃₁～R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

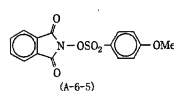
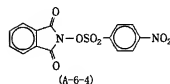
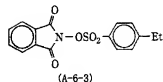
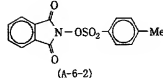
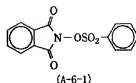
【0211】アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニ

ルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0212】アルケニレン基としては炭素数2～4個のアルケニレン基があげられ、例えばエチニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルケニレン基、7-オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基などが挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。以下に、これらの一般式(A-6)で表される化合物の具体例(A-6-1)～(A-6-49)を示すが、これに限定されるものではない。

【0213】

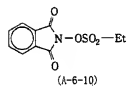
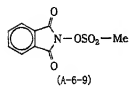
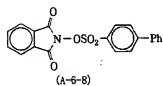
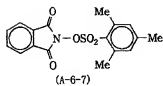
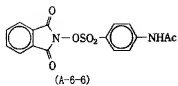
【化109】



【0214】

【化110】

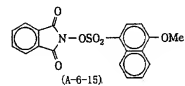
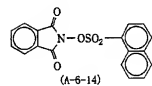
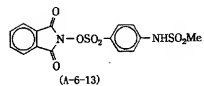
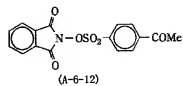
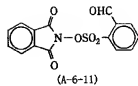
153



【0215】

【化111】

154



【0216】

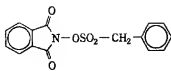
【化112】

30

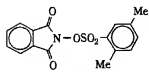
40

50

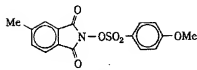
155



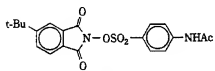
(A-6-16)



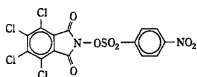
(A-6-17)



(A-6-18)



(A-6-19)

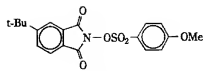


(A-6-20)

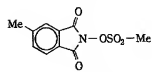
【0217】

【化113】

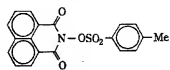
156



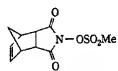
(A-6-21)



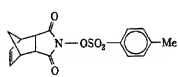
(A-6-22)



(A-6-23)



(A-6-24)



(A-6-25)

【0218】

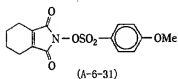
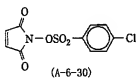
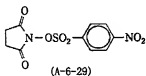
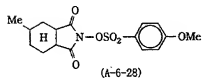
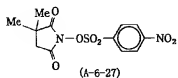
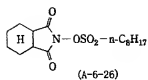
【化114】

30

40

50

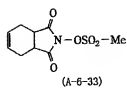
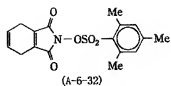
157



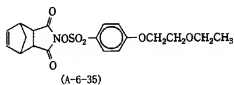
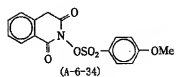
【0219】

【化115】

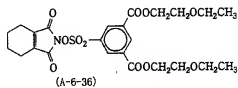
158



10



20



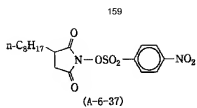
【0220】

【化116】

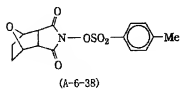
30

40

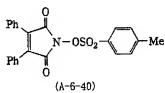
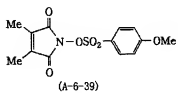
50



【 0 2 2 1 】
【 化 1 1 7 】



10



20

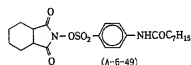
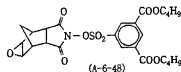
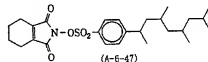
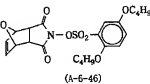
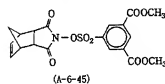
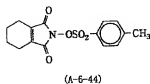
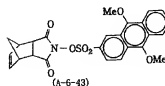
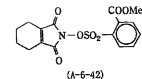
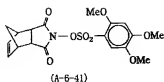
30

40

50

161

162



【0222】一般式(A-6)で表される化合物は、G. F. Jaubert 著、Ber. 28, 360(1895)の方法、D. E. Ames等 著、J. Chem. Soc., 3518(1955)の方法、あるいはM. A. Stollberg等著、J. Am. Chem. Soc., 79, 2615(1957)の方法等に従い合成されたN-ヒドロキシミド化合物とスルホン酸クロリドとを塩基性条件下、例えばL. Bauer 等著、J. Org. Chem., 24, 1294(1959)の方法に従い合成することが可能である。

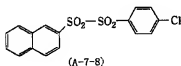
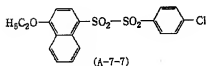
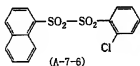
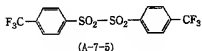
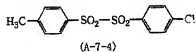
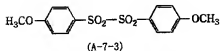
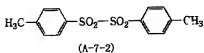
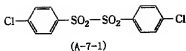
【0223】一般式(A-7)で表される酸発生源一般式(A-7)中、A₁₁、A₁₂は、同一または異なって、置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記R₃₁～R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げる

ことができる。一般式(A-7)で表される酸発生源の具体例としては以下に示す化合物(A-7-1)～(A-7-14)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0224】

【化118】

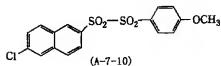
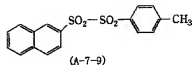
163



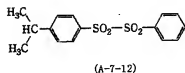
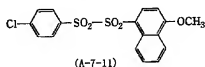
【0225】

【化119】

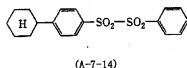
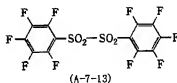
164



10



20



【0226】上記一般式(A-7)で表される酸発生剤の合成としては、ジー、シー、デンサー、ジュニア、ら著「ジャーナル オブ オルガニックケミストリー」(G.C. Denser, Jr. 著、「Journal of Organic Chemistry」) 31、3418~3419 (1966) 記載の方法、デー、ビー、ヒルドイッチ著「ジャーナル オブ ザ ケミカルソサイエティ」(T.P. Hilditch著「Journal of the Chemical Society」) 93、1524~1527 (1908) 記載の方法、あるいはオー、ヒンズベルク著「ペリヒテ デア ドイチェン ヘミシエ ゲゼルシャフト」(O. Hinsberg著、「Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft」) 49、2593~2594 (1918) 記載の方法等にしたがい合成できる。すなわち、硫酸水溶液中において、硫酸コバルトを用い、一般式(a)で示されるスルフィン酸より合成する方法、キサントゲン酸エチルを用い、一般式(b)で示されるスルホン酸クロリドより合成する方法、あるいは塩基性条件下、一般式(a)で示されるスルフィン酸と一般式(b)で示されるスルホン酸クロリドとを合成する方法等が挙げられる。



(ここで、 Ar_1 、 Ar_2 は一般式(A-7)で定義されたものと同一の意味である。)

50

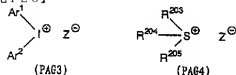
【0227】本発明においては、上記一般式(A-1)～(A-7)で表される酸発生剤のうち、一般式(A-1)～(A-5)で表される酸発生剤が好ましく、より好ましくは一般式(A-1)～(A-4)で表される酸発生剤である。これにより、解像度、感度が一層優れるようになる。本発明において、酸発生剤(好ましくは一般式(A-1)～(A-7)で表される化合物)の組成物中の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1～2.5重量%が好ましく、より好ましくは1～1.5重量%、更に好ましくは2～10重量%である。

【0228】また、酸発生剤(b)が、活性放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物aであることも好ましい。

【0229】[a]化合物aとしては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨドニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0230】

【化120】



【0231】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0232】 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～9のアルコキシカルボニル基、炭素数2～9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数5～14のアリール基、炭素数6～15のアリールカルボニル基、カルボキシ基及びハロゲン原子を挙げることができる。

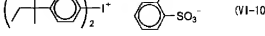
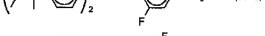
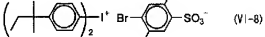
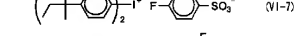
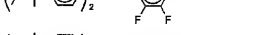
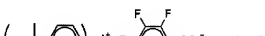
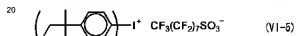
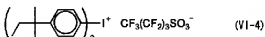
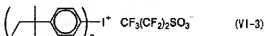
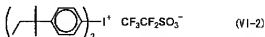
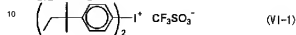
【0233】 Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1～20の脂肪族炭化水素及び炭素数5～20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2～

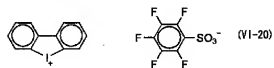
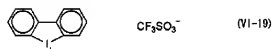
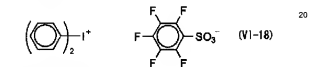
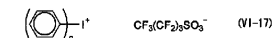
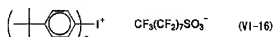
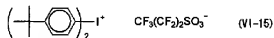
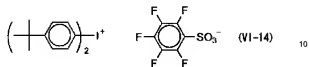
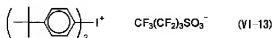
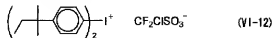
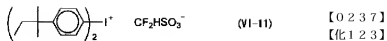
11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1～15のアルキル基を挙げることができる。

【0234】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0235】

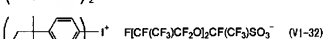
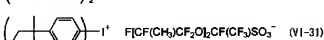
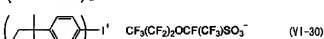
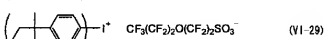
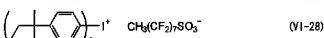
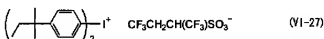
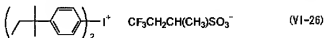
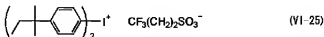
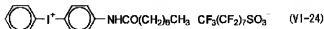
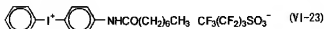
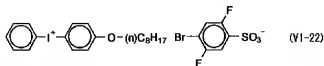
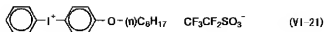
【化121】





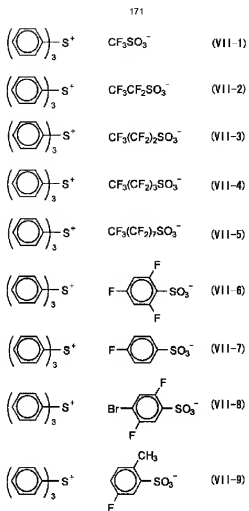
169

170



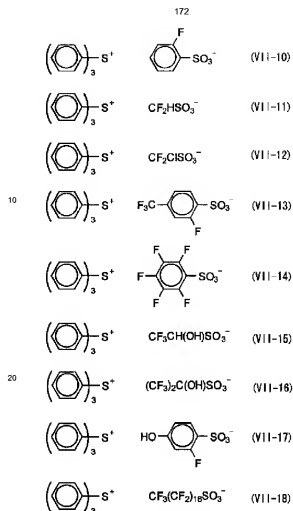
【 0 2 3 8 】

【 化 1 2 4 】



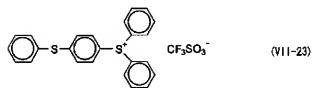
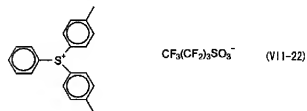
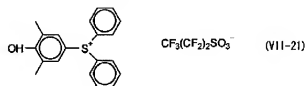
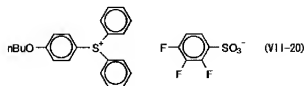
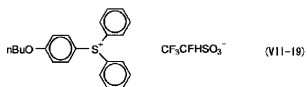
【0239】

【化125】



【0240】

30 【化126】

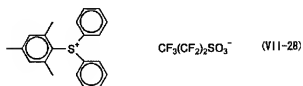
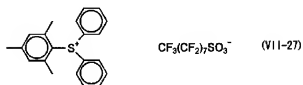
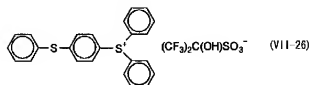
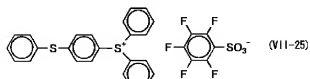
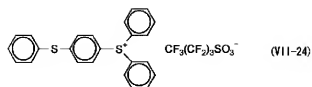


【0241】

30 【化127】

175

176



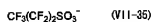
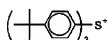
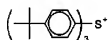
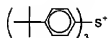
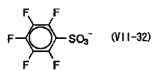
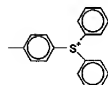
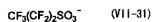
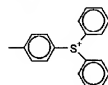
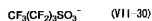
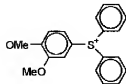
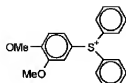
【 0 2 4 2 】

【 化 1 2 8 】

30

40

50



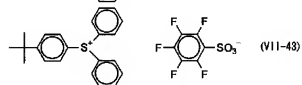
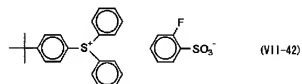
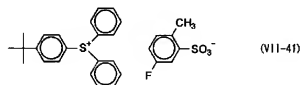
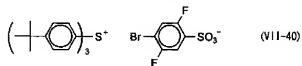
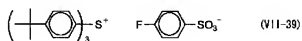
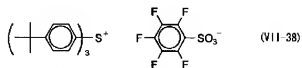
【0243】

30

【化129】

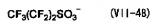
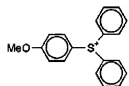
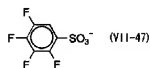
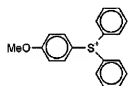
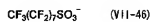
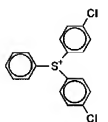
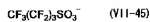
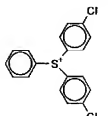
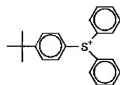
40

50



【0244】

【化130】



【0245】

30

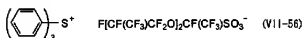
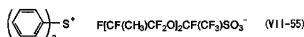
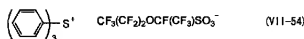
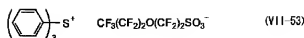
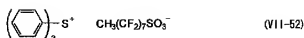
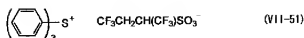
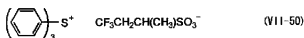
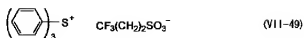
【化131】

40

50

183

184



【0246】化合物 a を使用する場合、活性放射線の照射により、フッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、又は、活性放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを併用することが好ましい。

【0247】〔b〕化合物 a と併用することが好ましい 30 活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物（化合物 b）としては、例えば、

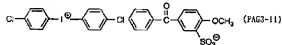
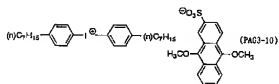
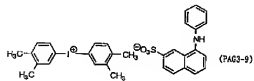
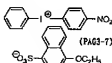
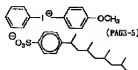
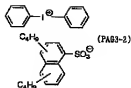
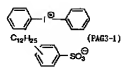
先的一般式（PAG3）及び（PAG4）において、Z がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

【0248】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

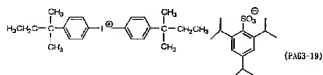
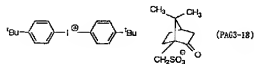
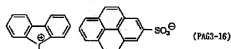
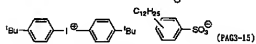
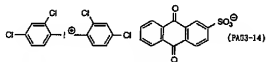
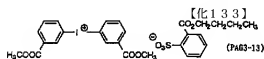
【0249】

【化132】

185

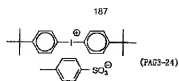


【0250】



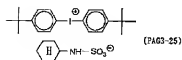
【0251】

【化134】



【0253】

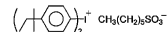
【化136】



【0252】

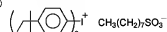
【化135】

(PAG3-26)

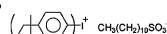


10

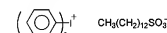
(PAG3-27)



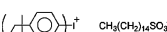
(PAG3-28)



(PAG3-29)

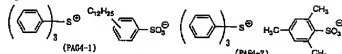
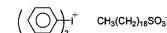


(PAG3-30)

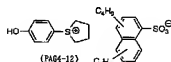
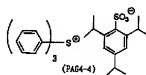


20

(PAG3-31)



(PAG4-2)



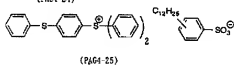
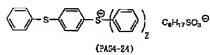
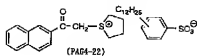
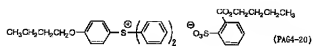
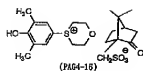
【0254】

【化137】

40

189

190



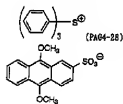
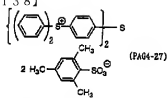
【0255】

20

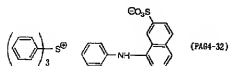
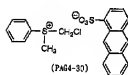
【0256】

【化138】

【化139】



30



40

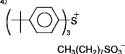
191

192

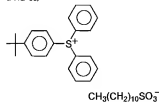
(PAG4-33)



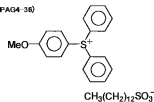
(PAG4-34)



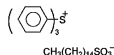
(PAG-35)



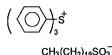
(PAG4-36)



(PAG4-37)



(PAG4-38)



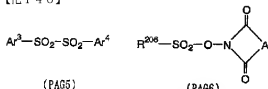
(PAG4-39)



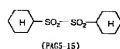
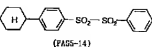
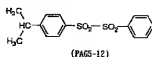
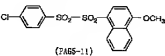
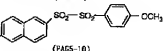
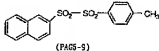
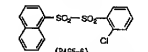
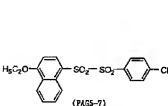
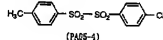
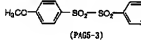
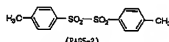
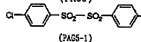
【0257】 また、下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0258】

【化140】

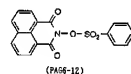
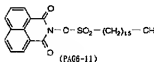
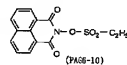
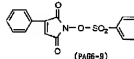
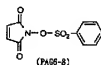
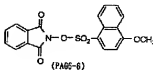
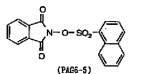
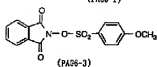
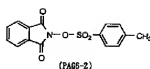
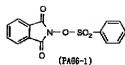


(PAG6)

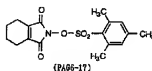


【0262】

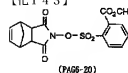
50 【化142】



【0263】

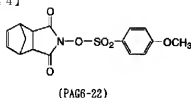


【化143】



【0264】

【化144】



【0265】また、下記一般式（PAG7）で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0266】

【化145】



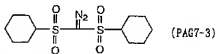
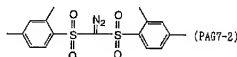
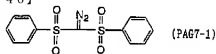
【0267】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。

【0268】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

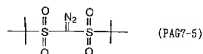
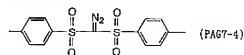
【0269】

30

【化146】



40



【0270】上記〔a〕及び〔b〕で説明した化合物

は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得

50

195

られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムプロモドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

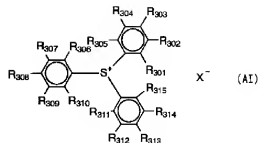
【0271】化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物としては、フッ素非含有カルボン酸を発生する化合物 c 及びフッ素含有カルボン酸を発生する化合物 d を挙げることができる。

【0272】〔c〕化合物 a と併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物 c としては、例えば、下記一般式 (A I) ~ (A V) で示される化合物を挙げることができる。

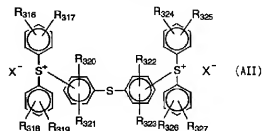
【0273】

【化147】

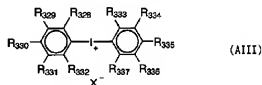
196



10



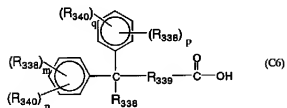
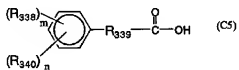
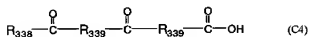
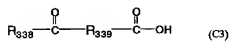
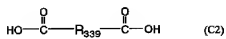
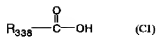
20



【0274】上記式において、R₃₀₁ ~ R₃₃₇ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R₀基を表す。R₀は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。R_a、R_bは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。R_c、R_dは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。R_cとR_dとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。Y₁、Y₂は、炭素原子を表し、Y₁-Y₂結合は、単結合でも二重結合でもよい。上記X⁻は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X₁、X₂は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

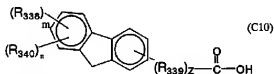
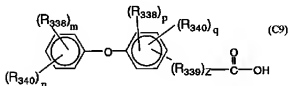
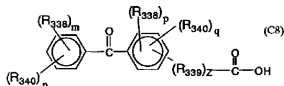
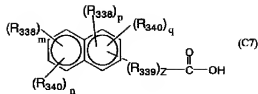
【0275】

【化148】



【 0 2 7 6 】

【 化 1 4 9 】



【0277】上記式中、 R_{338} は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0278】 R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{338} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0279】 R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示

し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0280】前記一般式(AI)～(AV)における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_e 、 R_c 、 R_d のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、 n -ブチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ

基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0281】R^cとR^dとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0282】本発明で使用される一般式(A1)～(A11)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(—COOH)がアニオン(—COO⁻)となったものを含む。本発明で使用される一般式(A1V)～(AV)で表される化合物は、置換基X₁、X₂として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(—COOH)がエステル基(—COO—)となった置換基を含む。

【0283】R₃₈における、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1～2

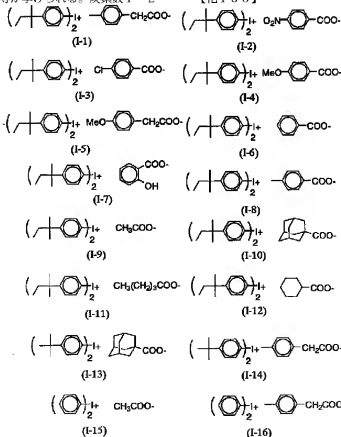
0の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エチニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、窒素原子を含んでいてもよい。

【0284】R₃₉における、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基（ここで、アルケニル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

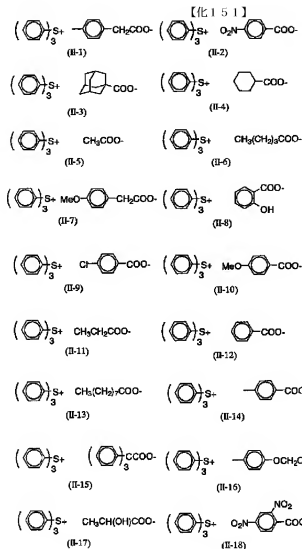
【0285】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0286】

【化150】



【0287】

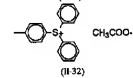
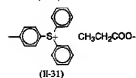
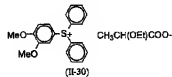
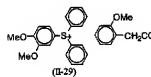
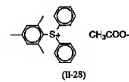
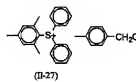
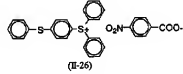
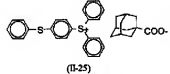
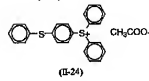
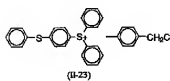
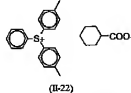
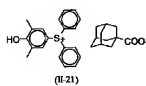
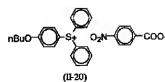
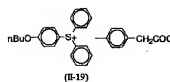


【0288】

【化 1 5 2】

205

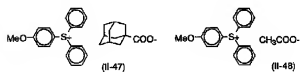
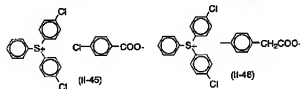
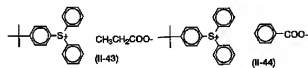
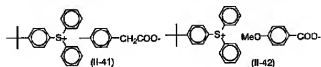
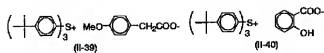
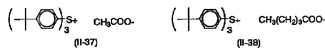
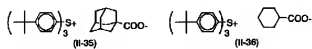
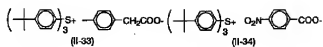
206



【0289】

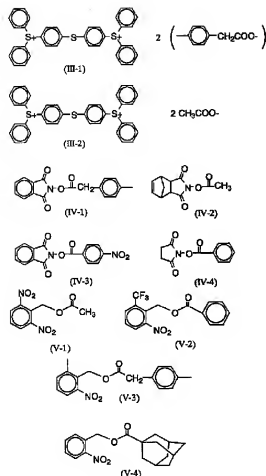
【化153】

207



【0290】

【化154】



【0291】上記光酸発生剤、すなわち一般式(A I)、一般式(A II)、一般式(A III)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(A IV)、一般式(A V)で表される化合物は、N-ヒドロキシミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

【0292】〔d〕次に、化合物aと併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物dについて説明する。

【0293】フッ素含有カルボン酸としては、例えば、フッ素置換された脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸を挙げることができる。フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリン酸、ペラルゴ酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪

族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げるができる。

$$L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$$

一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0〜15の整数、qは1〜15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1〜5)、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1〜5)、または、水酸基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2〜20、より好ましくは4〜20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4〜18個の直鎖又は分岐鎖脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0294】また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7〜20、より好ましくは7〜15であり、更に好ましくは7〜11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸(ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる)等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0295】これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸(パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸)である。これにより、感度が一層優れるようになる。

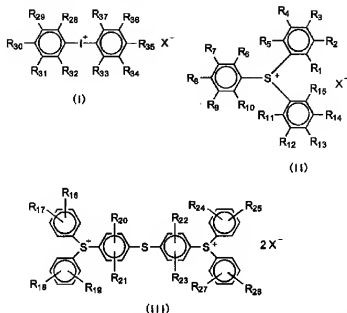
【0296】好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物(スルホニウム塩、ヨードニウム塩等)、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より

好ましくは下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性放射線を照射することにより、一般式 (I) ~ (III) の X⁻ に相当する少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂

肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0297】

【化155】



【0298】(上記式中、R₁ ~ R₃₇ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または -S-R₃₈ 基を表す。ここで R₃₈ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻ は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された脂肪酸あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。) X⁻ は、好ましくはパーフルオロ脂肪酸カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数 4 個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0299】一般式 (I) ~ (III) における、R₁ ~ R₃₈ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。R₁ ~ R₃₇ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。R₁ ~ R₃₇ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子を挙げることができる。R₃₈ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。アリール基は置換

基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、碘素原子)、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

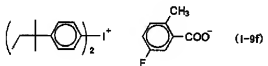
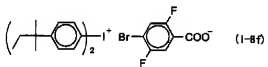
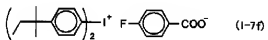
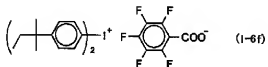
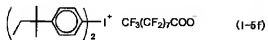
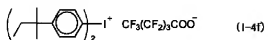
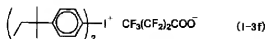
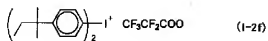
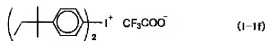
【0300】本発明で使用される一般式 (I) ~ (II) で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン X⁻ として、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂肪酸あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸 (-COOH) の水素原子が離脱したアニオン (-COO⁻) である。

【0301】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式 (I) で表される光酸発生剤の具体例 (I-1 f) ~ (I-6 f) ；

【0302】

【化156】

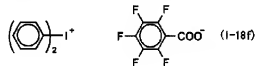
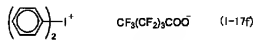
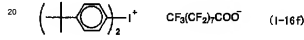
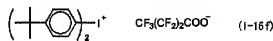
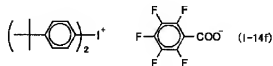
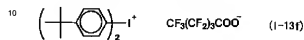
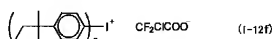
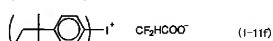
213



【0303】

【化157】

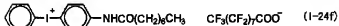
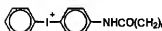
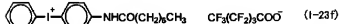
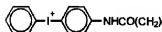
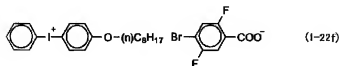
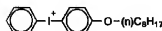
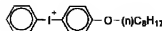
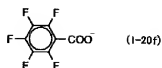
214



30 【0304】

【化158】

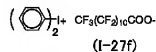
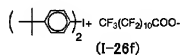
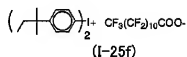
215



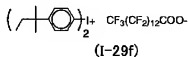
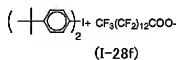
【0305】

【化159】

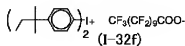
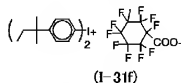
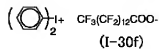
20



30



40

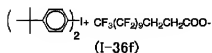
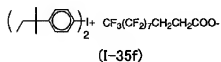
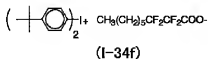
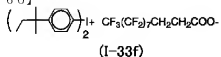


50

217

【0306】

【化160】

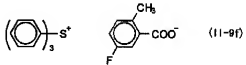
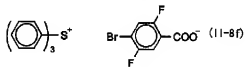
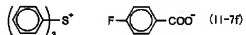
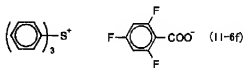
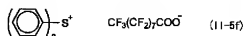
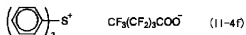
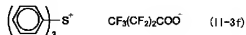
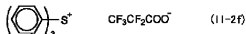
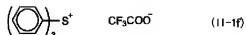


【0307】一般式 (II) で表される光酸発生剤の具体例 (II-1f) ~ (II-6f) :

【0308】

【化161】

218



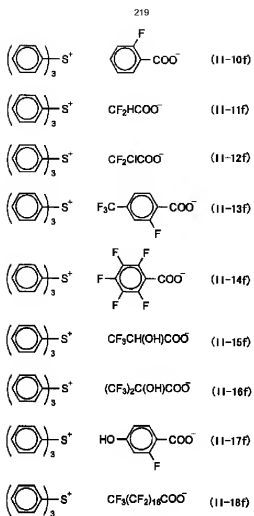
10

30

【0309】

【化162】

40



【0310】
【化163】

10

20

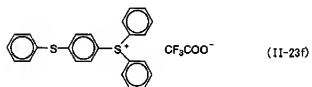
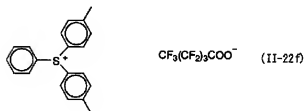
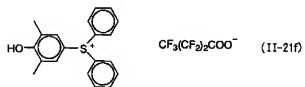
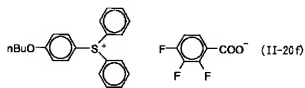
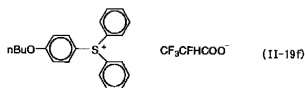
30

40

50

221

222



【0311】

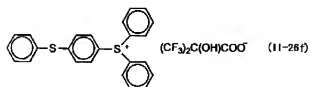
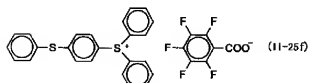
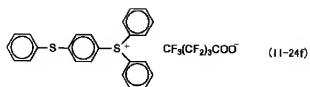
30 【化164】

40

50

223

224



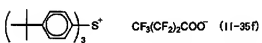
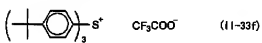
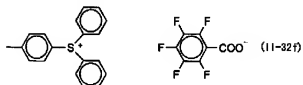
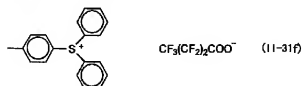
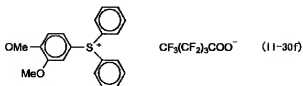
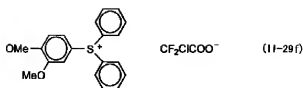
【0312】

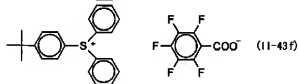
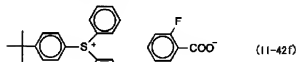
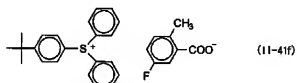
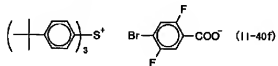
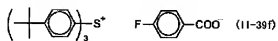
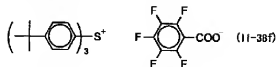
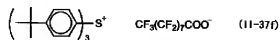
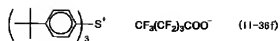
【化165】

30

40

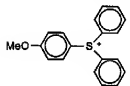
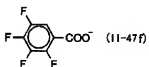
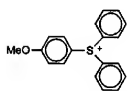
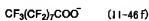
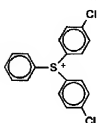
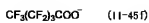
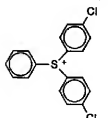
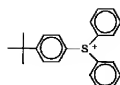
50





【0314】

【化167】



【0315】

30

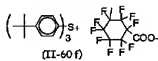
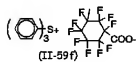
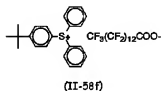
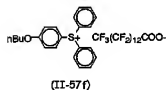
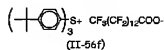
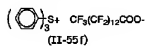
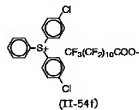
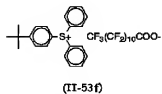
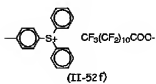
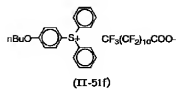
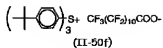
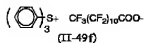
【化168】

40

50

231

232



【0316】

【化169】

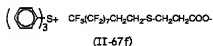
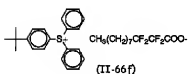
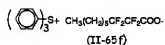
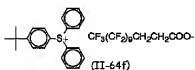
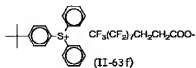
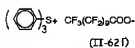
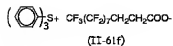
30

40

50

233

234



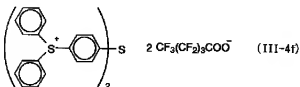
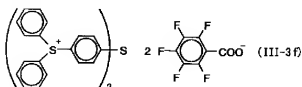
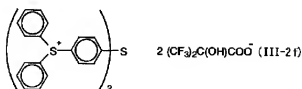
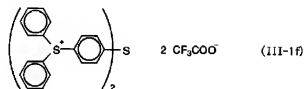
【0317】一般式 (III) で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-4f) :

【0318】

【化170】

10

20

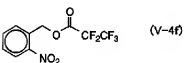
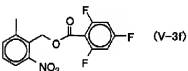
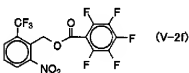
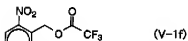
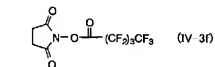
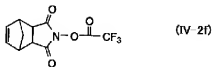
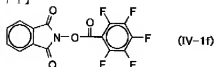


50

【0319】その他の光酸発生剤の具体例(IV-1f) ~ (V-4f) :

【0320】

【化171】



【0321】上記一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あ

るいはイオン交換樹脂を用いることも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0322】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747~752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

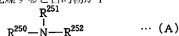
【0323】化合物aと化合物b~dの総量の重量比は、通常1/1~50/1、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。化合物aと化合物b~dの合計量は、組成物全量形に対し、通常0.5~20重量%、好ましくは0.75~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。化合物aと化合物b~dは、各々複数種含有してもよい。

【0324】<トリフェニルスルホニウムノナフロプロパタンスルホネート(VII-4)の合成>トリフェニルスルホニウムヨード20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロプロパタンスルホニクアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

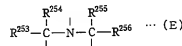
【0325】<トリフェニルスルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート(PAG4-1)の合成>トリフェニルスルホニウムヨード10gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀4.4gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液に4-ドデシルベンゼンスルホニクアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント

で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が6 g得られた。

【0326】＜トリフェニルスルホニウムノナフロペンタノエート（II-4f）の合成＞トリフェニルスルホニウムヨード20 gをメタノール500 mlに溶解させ、これに酸化銀12.5 gを加えて室温で4時間撹拌した。反応液をろ過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシッド14.9 gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジソプロピルエーテル300 mlを加えて十分に撹拌した後、ジソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が1



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



（式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す）

【0329】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物（環状アミン化合物ともいう）あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

【0330】

【化173】



8 g得られた。

【0327】本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつPEDによる線巾変化が更に少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）構造を挙げることができる。

【0328】

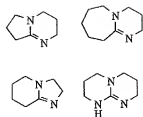
【化172】

【0331】式（F）中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式（F）で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

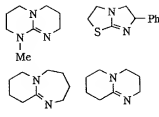
【0332】

【化174】

239



240



【0333】上記の中でも、1、8-ジアザピシクロ
[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザピ
シクロ[4.3.0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0334】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を
2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ま
しくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含
む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基
を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換
もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のア
ミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピ
リジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換
もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換の
ピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換も
しくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリ
ン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは
未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジ
ン、置換もしくは未置換のアミモルフォリン、置換も
しくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げら
れる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル
基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールア
ミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロ
キシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水
酸基、シアノ基である。

【0335】特に好ましい化合物として、グアニジン、
1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメ
チルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリ
ジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジ
ン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジェチルアミノ
ピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ
-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジ
ン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6
-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-ア
ミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジ
ン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-ア
ミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-
-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジ
ン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)
ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラ
ゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラ
ゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチル
ピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、
4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-
ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-ア

ミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、
トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾ
ール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0336】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ
るいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物
の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重
量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましく
は0.01~5重量部である。0.001重量部未満で
は上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると
感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0337】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物に
は必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑
剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフ
ェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させ
ることができる。

【0338】本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性
剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシ
エチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステア
リルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポ
リオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチ
レンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチル
フェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノ
ールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエ
ーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン
ブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソ
ルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアラート
、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエ
ート、ソルビタントリステアラート等のソルビタン脂肪
酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウ
レート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテ
ート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアラート、
ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオ
キシエチレンソルビタントリステアラート等のポリオキ
シエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のニオニ系
界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF
352(新秋田化成(株)製)、メガファックF17
1、F173、F176、F189、R08(大日本イ
ンキ(株)製)、フロラドF4C430、F4C41
(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG71
0、サーフロンS-382、SC101、SC102、
SC103、SC104、SC105、SC106(旭
硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシリ
キサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)や

アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリマーNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トイソソールS-366（トイケミカル（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に對し、通常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0339】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ボジレジストを1又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロオキシアントロン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ビレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジノオレンジ、ペンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1,2-ベンズアンソラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンソロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノ、3,3'-カルボニルビス（5,7-ジメチルカルボニルマリジン）及びクロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0340】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 α,α,α' -トリリス（4-ヒドロキシフェニル）-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンがある。

【0341】本発明の化学増幅型ボジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレンジクロライドモノメチルエー

テル、エチレンジクロライドモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレンジクロライドモノエチルエーテルアセテート、プロピレンジクロライドモノメチルエーテル、プロピレンジクロライドモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0342】上記化学増幅型ボジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピンナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0343】本発明の化学増幅型ボジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0344】

【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例で用いた樹脂、酸発生剤、有機塩基、界面活性剤）本発明の樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することができる。

〔合成例1-1 ビニルエーテルの合成〕フェニルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチ

ル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル（X-1）を得た。

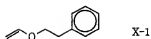
〔合成例 I-2 ビニルエーテルの合成〕フェネチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへパラジウム-1,10-フェナントリン錯体を混合させ、室温で20時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル（X-1）を得た。

〔合成例 I-3 ビニルエーテルの合成〕フェニルマグネシウムブロミド又はフェニルリチウムのTHF溶液に2-クロロエチルビニルエーテルを加え、16時間加熱還流した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル（X-1）を得た。

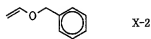
〔合成例 I-4~I-10〕合成例 I-1 と同様の方法を適宜選択し、X-2~X-6 のビニルエーテルをそれぞれ得た。

【0345】

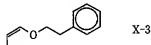
【化175】



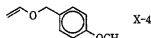
X-1



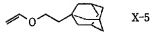
X-2



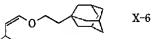
X-3



X-4



X-5



X-6

【0346】〔合成例 II-1〕p-アセトキシチレン 3.2 g (0.2 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を2.5時間置

〔合成例 III-1〕

合成例 II-3 で得られたアルカリ可溶性樹脂 R-3

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 80 ml をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、合成例 I-1 で得られたビニルエーテル X-1 を7.0 g とp-トルエンホルホン酸 50 mg を加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチ

〔合成例 III-2〕

きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシチレン)アルカリ可溶性樹脂 R-1 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15000であった。

【0347】〔合成例 II-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製した p-tert-ブトキシチレンモノマー 3.5.25 g (0.2 モル) 及び t-Bu スチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシチレン/トープチルスチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂 R-2 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0348】〔合成例 II-3〕日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシチレン) (VP8000) をアルカリ可溶性樹脂 R-3 とした。重量平均分子量は9800であった。

【0349】

20 g

ルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B-1 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

【0350】

合成例II-3で得られたアルカリ可溶性樹脂R-3

20g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

0であった。

(PGMEA) 80mlをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、フェニルアルコールを7.0gと1-ブチルビニルエーテル6.5gおよびp-tert-ブチルフェニルアルコール5.0mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は1100

【0351】同様にして、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、本発明に係る置換基を有する樹脂B-2～B-12を得た。同様にして、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、上記と同様の樹脂を合成し、更にそこへピリジン1.5g、無水酢酸1.5gを加えて室温にて1時間攪拌して、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-13～B-24を得た。

【0352】

【表1】

樹脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー	使用した酸無水物
B-1	X-1	R-3	なし
B-2	X-2	R-3	なし
B-3	X-3	R-3	なし
B-4	X-4	R-3	なし
B-5	X-5	R-3	なし
B-6	X-6	R-3	なし
B-7	X-1	R-2	なし
B-8	X-2	R-2	なし
B-9	X-3	R-2	なし
B-10	X-4	R-2	なし
B-11	X-5	R-2	なし
B-12	X-6	R-2	なし
B-13	X-1	R-3	無水酢酸
B-14	X-2	R-3	無水酢酸
B-15	X-3	R-3	無水酢酸
B-16	X-4	R-3	無水酢酸
B-17	X-5	R-3	無水酢酸
B-18	X-6	R-3	無水酢酸
B-19	X-1	R-1	無水酢酸
B-20	X-2	R-1	無水酢酸
B-21	X-3	R-1	無水酢酸
B-22	X-4	R-1	無水酢酸
B-23	X-5	R-1	無水酢酸
B-24	X-6	R-1	無水酢酸

40

【0353】また、前述のアセター交換法を用いても対応するアルコールと1-ブチルビニルエーテルから同様にB-2～B-24が得られた。

【0354】【合成例IV-1】下記表2に示したアルカリ可溶性樹脂と、下記式で示されるエチルビニルエーテル(Y-1)を用い、樹脂C-1を得た。

【0355】

【化176】



Y-1

【0356】

【表2】

樹脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー
C-1	Y-1	R-3

【0357】また、樹脂C-2として、特開平8-12 3032号公報記載のポリ(p-1-ベンジルオキシ-

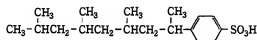
1-メチルエトキシシレン/p-ヒドロキシシレン/p-tert-ブトキシシレンを使用した。

【0358】〔合成例V-1〕(D-1の合成)

市販のトリアールスルホニウムC1塩(Fluka製トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)、トリフェニルスルホニウム、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオ)ジフェニルスルフィドなどの混合物の水溶液19.9g(0.030モル)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液には下記構造のハード型(分岐型)ドデシルベンゼンスルホン酸のNa塩10.5g(0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再結晶させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定により、この固体が目的物である酸発生剤(D-1)であることを確認した。

【0359】

【化177】



【0360】〔合成例V-2〕(D-2の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド68g(0.174mol)と酸化銀2.5g(0.183mol)をメタノール500mlに溶解し、室温にて5時間攪拌した。不溶分をろ別し、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸59.4g(0.209mol)を加え、室温にて3時間攪拌した後、濃縮して粉体とし、それを水洗した。得られた粉体を酢酸エチル/アセトン=6/4にて再結晶し、目的物である酸発生剤(D-2)を50g得た。構造はNMRにて確認した。

【0361】〔合成例V-3〕(D-3の合成)

五酸化リニウムとメタンスルホン酸70gを攪拌混合させ溶解させ、室温にて攪拌した。ジフェニルスルホニド25g(0.124mol)とn-ブトキシベンゼン20.4g(0.136mol)を添加、攪拌し、50℃で4時間攪拌した。得られた反応液を500mlの水に注ぎ、トルエン150mlにて2回洗浄、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで弱アルカリ性に、ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホネートの水溶液を得た。これに、酢酸エチル1000mlを加え攪拌した後、2-スルホバネイックアシッドサイクリック無水物26g(0.14mol)にブタノールを加えた溶液を加え、攪拌した。有機相と水相に分液するので10%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液500mlにて2回洗浄し、さらに水洗3回行い、有機相を乾燥、濃縮し目的物である酸発生剤(D-3)を得た。

【0362】〔合成例V-4〕(D-4の合成)

1)ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

2)ジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-4)の合成

tert-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮すると、ジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-4)が得られた。

【0363】〔合成例V-5〕(D-5の合成)

ジフェニルスルホニド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃硫酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろした後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものに加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージド70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-5)が得られた。

【0364】〔合成例V-6〕(D-6の合成)

トリアールスルホニウムクロリド50g(Fluka製トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水5

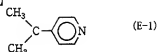
0.0 ml に溶解させ、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D-6) が得られた。

【0365】また、酸発生剤 D-7 として、特開平 8-123032 号公報記載の 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オンを使用した。D-8 及び D-9 は、各々、先に例示した (I-4 f) 及び (I-5) を表す。

【0366】有機塩基として下記構造の (E-1)、(E-2)、(E-3) を使用した。

【0367】

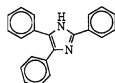
【化 178】



(E-1)



(E-2)



(E-3)

表 3

	樹脂	樹脂の量 (g)	酸発生剤	酸発生剤の量 (g)	有機塩基	有機塩基の量 (g)	界面活性剤
実施例 1	B-1	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 2	B-2	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 3	B-3	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 4	B-4	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 5	B-5	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 6	B-6	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 7	B-3	1.95	D-1/D-8	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 8	B-3	1.95	D-1/D-9	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 9	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 10	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 11	B-5	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 12	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 13	B-1	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 14	B-2	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 15	B-3	1.95	D-4	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 16	B-4	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 17	B-5	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 18	B-6	1.95	D-2/D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 19	B-6	1.95	D-2/D-6	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 20	B-6	1.95	D-2/D-5	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 21	B-6	1.95	D-4/D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 22	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-1/E-2	0.002	F-1
比較例 1	C-1	1.95	D-2	0.15	F-2	0.002	—
比較例 2	C-2	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 3	C-1	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

【0371】表 3 中、D-2/D-3、D-2/D-4、D-2/D-6、D-2/D-5、D-4/D-5

【0368】界面活性剤 (F-1) として、メガファック R08 (大日本インキ (株) 製) を使用した。界面活性剤 (F-2) として、トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製) を使用した。

【0369】(実施例 1~22、比較例 1~3)

(感光性組成物の調製と評価) 下記表 3 に示す各素材を PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、0.2 μm のフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。なお、界面活性剤の使用量は 0.0035 g であった。このレジスト溶液を、スピニング機を利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0370】

【表 3】

の使用割合は全て 50:50 であった。実施例 17、14、8 の F-2/F-1 の使用割合は 50:50 であった。

実施例19、20のE-2/E-3の使用割合は60:40であった。実施例22のE-1/E-2の使用割合は50:50であった。これらの使用割合は表5においても同じである。

【0372】このレジスト膜に、電子線照射装置（加速電圧50KeV）を用いて照射を行った。照射後100℃でホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロキシサイド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表4に示す。解像力は0.15μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。得られたレジストパターンを光学顕微鏡あるいはSEMで観察

表4

実施例No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	露光変動率(%)
1	0.13	◎	<2
2	0.13	◎	<2
3	0.13	○	<2
4	0.13	○	<2
5	0.12	○	<2
6	0.13	◎	<2
7	0.12	◎	<2
8	0.12	◎	<2
9	0.13	○	<2
10	0.13	◎	<2
11	0.13	○	<2
12	0.12	○	<2
13	0.13	○	<2
14	0.12	○	<2
15	0.12	○	<2
16	0.13	○	<2
17	0.13	○	<2
18	0.12	○	<2
19	0.13	○	<2
20	0.13	◎	<2
21	0.13	○	<2
22	0.13	○	<2
比較例1	0.12	×	8
比較例2	0.13	×	10
比較例3	0.13	×	8

【0374】表4の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターン形状及び引き置き時間による線幅変動について不満足なものであった。

【0375】（実施例23～56、比較例4～6）下記表5に示すように一般式（I）、（II）、（III）で示される構造単位の樹脂を調製した以外は実施例1～22

し、レジストパターンの逆テーパーの度合いを観察した。パターンの逆テーパーの傾きの度合いが、非常に少ないもの（殆ど矩形プロファイル）を◎、少ないものを○、パターンの逆テーパーが明らかに観察されるものを×とした。また、上記のように得られたレジスト膜を電子線照射装置内で高真空下240分間放置したのち、上記と同様に、露光、現像しレジストパターンを形成した。上記のように高真空下240分間放置して得られたパターンの限界解像線幅（A）と、高真空下で放置しないで得られたパターンの限界解像線幅（B）とを測定し、その変動率を下記のように計算した。その値は小さいほうがよい。

$$\text{変動率} = \{1 - |(B) - (A)| / (B)\} \times 100$$

【0373】

【表4】

と同様にしてレジスト液を調製し、同様にして0.3μmのレジスト膜を得た。実施例1～22と同様の方法で解像力、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について評価した結果を表6に示す。

【0376】

【表5】

表 5

	標目	初期の 組成比	初期の 量 (g)	酸 発生剤	酸発生 剤の量 (g)	有機塩基	有機塩 基の量 (g)	界面 活性剤
実施例 23	B-13	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 24	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 25	B-15	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 26	B-16	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 27	B-17	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 28	B-18	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 29	B-7	16/7/78	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 30	B-8	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 31	B-9	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 32	B-10	17/7/25	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 33	B-11	17/7/25	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 34	B-12	16/7/78	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 35	B-19	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 36	B-20	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 37	B-21	20/10/70	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 38	B-22	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 39	B-23	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 40	B-24	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 41	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 42	B-14	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 43	B-14	18/10/72	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 44	B-14	18/10/72	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 45	B-14	18/10/72	1.95	D-6	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 46	B-12	16/7/78	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 47	B-12	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 48	B-12	16/7/78	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 49	B-12	16/7/78	1.95	D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 50	B-12	16/7/78	1.95	D-6	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 51	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 52	B-12	16/7/78	1.95	D-2/D-4	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 53	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 54	B-12	16/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 55	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-8	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 56	B-12	16/7/78	1.95	D-2/D-9	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
比較例 5	C-1	40/0/60	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 5	C-2	80/10/90	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 5	C-1	40/0/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

【0377】

【表6】

表 6

実施例 No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	線幅変動率(%)
2.3	0.13	○	<2
2.4	0.13	○	<2
2.5	0.13	○	<2
2.6	0.13	⊗	<2
2.7	0.12	○	<2
2.8	0.13	○	<2
2.9	0.13	⊗	<2
3.0	0.13	○	<2
3.1	0.12	○	<2
3.2	0.13	⊗	<2
3.3	0.13	○	<2
3.4	0.13	○	<2
3.5	0.12	○	<2
3.6	0.13	○	<2
3.7	0.12	○	<2
3.8	0.13	○	<2
3.9	0.13	○	<2
4.0	0.12	○	<2
4.1	0.13	⊗	<2
4.2	0.13	○	<2
4.3	0.13	⊗	<2
4.4	0.13	○	<2
4.5	0.12	○	<2
4.6	0.12	○	<2
4.7	0.13	○	<2
4.8	0.12	○	<2
4.9	0.13	○	<2
5.0	0.13	○	<2
5.1	0.12	⊗	<2
5.2	0.12	⊗	<2
5.3	0.12	○	<2
5.4	0.12	○	<2
5.5	0.12	⊗	<2
5.6	0.12	⊗	<2
比較例 4	0.12	x	1.0
比較例 5	0.13	x	8
比較例 6	0.12	x	1.0

【0378】表6の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動についてより一層の改善がなされ、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について不満足なも

のであった。

【0379】

【発明の効果】本発明によれば、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動が改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 白川 浩司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 安波 昭一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC05 AC06 AD03
BE00 BE10 BG00 CB08 CB17
CB41 CB45 FA17
4J100 AB07P AB07Q BA02H BA02Q
BA03P BA04Q BC02H BC43H
BC43Q CA04 CA27 DA09
HA19 HA61 HB25 HC13 HC71
HE14 JA38

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-323768

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 8/00

C08F 12/22

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-043492

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.2002

(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI

TAKAHASHI AKIRA

FUJIMORI TORU

SHIRAKAWA KOJI

YASUNAMI SHOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001045214 Priority date : 21.02.2001 Priority country : JP

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAM, X RAY OR EUV

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition for electron beams, X-rays or EUV rays in which the resist pattern profile and changes in the line width in the post exposure period in a vacuum chamber are improved.

SOLUTION: The positive resist composition for electron beams, X-rays and EUV rays contains a resin expressed by formula (X)

(X) which has acid decomposing groups of a specified structure and is decomposed by the effect of acids to increase the solubility with an alkali developer, and a compound which produces acids by irradiation of active radiation. In general formula (X), R1 and R2 may be same or different and each represents a hydrogen atom or a 1-4C alkyl group, R3 and R4 may be same or different and each represents a hydrogen atom or an alkyl group which may have substituents, Z represents a phenyl group or an alicyclic group which may have substituents and

m is an integer 1 to 20.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

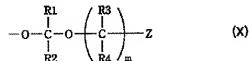
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV containing resin in which has a structural unit containing a basis shown by following general formula (X), it decomposes by operation of acid, and solubility over an alkali developing solution increases, and a compound which generates acid by the exposure of (b) active radiation.

[Formula 1]



Among general formula (X), R1 and R2 may be the same, or they may differ from each other, and express the

alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. R3 and R4 may be the same, or they may differ from each other, and express the alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent. Z expresses the phenyl group or alicyclic group which may have a substituent. m expresses the integer of 1-20.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive resist composition used for manufacture of semiconductor integrated circuit elements, the masks for integrated circuit manufacture, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a positive type photoresist composition, there is a chemical amplification system resist composition written in a U.S. Pat. No. 4,491,628 specification, the European patent No. 29,139 specification, etc. A chemical amplification type positive-resist constituent is a pattern formation material which makes an exposure part generate acid by the exposure of radiation, such as far ultraviolet light, changes the solubility over the developing solution of the irradiation part of active radiation, and a non-irradiation part, and makes a pattern form on a substrate by the reaction which makes this acid a catalyst.

[0003] Three component systems to which the above-mentioned chemical amplification type positive-resist constituent changes from alkalis soluble resin, the compound (photo-oxide generating agent) to which acid is generated by radiation exposure, and the lysis inhibition compound to the alkalis soluble resin which has an acidolysis nature group, It can divide roughly into the two-component system which consists of resin which has a basis which decomposes by a reaction with acid and serves as alkali soluble, and a photo-oxide generating agent and also the resin which has a basis which decomposes by a reaction with acid and serves as alkali soluble, the low molecule lysis inhibition compound which has an acidolysis nature group, and the high Brit system which comprises a photo-oxide generating agent.

[0004] In JP,9-319092,A, it is indicated noting that the resin which introduced the acetal group which introduced oxy connection has an effect in a standing wave reduction effect etc. In JP,10-221854,A, resin with the unit of a substitution acetal group is indicated. However, in the resin which has these acetal groups, when it used as an electron beam resist, the resist pattern obtained by the influence of electron beam back-scattering appearing strongly became a profile of reverse tapered shape. An improvement of the line width variation by the length soaking time in the inside of the vacuum chamber of an electron beam irradiation device was also desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention as resist for an exposure by active radiation, such as an electron beam, X-rays, or EUV (Extreme Ultraviolet), A pattern profile's shape obtained is excellent, and also it is in providing the chemical amplification type positive resist composition in which the line width variation by the length soaking time in the inside of the vacuum chamber of irradiation equipment has also been improved.

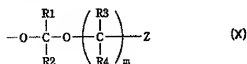
[0006]

[Means for Solving the Problem] It is using a positive resist composition which has a compound which has an acidolysis nature group of a specific structure, the above-mentioned purpose is attained, and this invention person came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in view of this actual condition. That is, a positive resist composition concerning this invention is the following composition.

(1) It has a structural unit containing a basis shown by (a) following general formula (X). A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV containing resin in which it decomposes by operation of acid and solubility over an alkali developing solution increases, and a compound (acid generator) which generates acid by the exposure of (b) active radiation.

[0007]

[Formula 2]



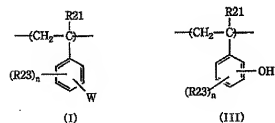
[0008] Among general formula (X), R1 and R2 may be the same, or they may differ from each other, and express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. R3 and R4 may be the same, or they may differ from each other, and express the alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent. Z expresses the phenyl group or alicycle group which may have a substituent. m expresses the integer of 1-20.

[0009] The following composition can be mentioned as a desirable mode.

(2) A positive type electron beam, X-rays, or the resist composition for EUV given in the above (1) being resin in which resin (a) decomposes by the operation of acid which has a structural unit shown by following general formula (I) and general formula (III), and the solubility over an alkali developing solution increases.

[0010]

[Formula 3]

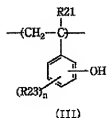
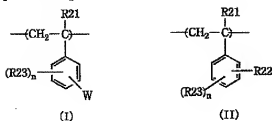


[0011] R21 expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (I) and (III), and R23 expresses a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an acyl group, or an acyloxy group. n expresses the integer of 1-3. W expresses the basis shown by the above-mentioned general formula (X).

[0012] (3). Resin (a) has a structural unit shown by following general formula (I), general formula (II), and general formula (III). A positive type electron beam, X-rays, or the resist composition for EUV given in the above (1) being resin in which it decomposes by operation of acid and the solubility over an alkali developing solution increases.

[0013]

[Formula 4]



[0014] R_{21} expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (I) - (III), R_{22} expresses the basis which is not decomposed by operation of acid, and R_{23} expresses a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an acyl group, or an acyloxy group. n expresses the integer of 1-3. W expresses the basis shown by the above-mentioned general formula (X).

(4) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in (3), wherein a ratio of a structural unit shown by following general formula (I), general formula (II), and general formula (III) satisfies conditions of the following ** - **.

$$** \ 0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.25 ** \ 0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.15 ** \ (I) > (II)$$

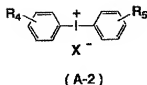
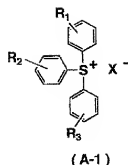
** $0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$ (I), (II), and (III) express respectively a molar fraction of a structural unit shown by general formula (I), general formula (II), and general formula (III) among a formula.)

[0015] (5) a formula -- setting -- R -- one -- and -- R -- two -- at least -- one -- a carbon number -- one -- four -- a straight chain -- or -- branching -- an alkyl group -- it is -- things -- the feature -- carrying out -- the above -- (-- one --) - (-- four --) -- either -- a statement -- a positive type electron beam -- X-rays -- or -- EUV -- ** -- a resist composition .

[0016] (6) A compound which generates acid by the exposure of the above-mentioned (b) active radiation by the exposure of active radiation. A following general formula (A-1) which generates sulfonic acid, (A-2), (A-3), A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in either of above-mentioned (1) - (5) being at least one sort in a compound expressed with (A-4), (A-5), (A-6), and (A-7).

[0017]

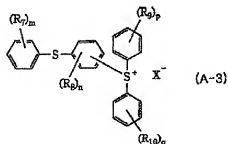
[Formula 5]



[0018] Into a formula (A-1) (A-2), $R_1 - R_5$ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or a $-S-R_6$ group. R_6 shows an alkyl group or an aryl group. [whether X^- has at least one basis chosen from the groups of the alkyl group of eight or more branched state or annular carbon numbers, and an alkoxy group, and] [whether it has at least two bases chosen from the groups of straight chain shape, the alkyl group of 4-7 branched state or annular carbon numbers, and an alkoxy group, and] [whether it has at least three bases chosen from the groups of straight chain shape or the alkyl group of 1-3 branched state carbon numbers, and an alkoxy group, and] The anion of the benzenesulfonic acid which has 1-5 halogen atoms, or has an ester group of straight chain shape or the branched state carbon numbers 1-10, naphthalene sulfonic acid, or anthracene sulfonic acid is shown.

[0019]

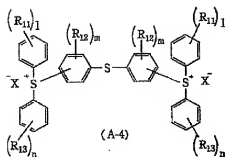
[Formula 6]



[0020] Among a formula (A-3), $R_7 - R_{10}$ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, a hydroxy group, or a halogen atom respectively. X^- is synonymous with the above. m , n , p , and q show the integer of 1-3 respectively.

[0021]

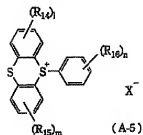
[Formula 7]



[0022] Among a formula (A-4), $R_{11} - R_{13}$ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or a $-S-R_6$ group. R_6 and X^- are synonymous with the above. l , m , and n may be the same, or may differ from each other, and show the integer of 1-3. When l , m , and n are 2 or 3 respectively, the ring which comprises each 5-8 elements in 2-3 $R_{11} - R_{13}$ which two pieces combine with each other and contain a ring, heterocycle, or an aromatic ring may be formed.

[0023]

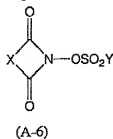
[Formula 8]



[0024] Among a formula (A-5), $R_{14} - R_{16}$ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or a $-S-R_6$ group. R_6 and X^- are synonymous with the above. l , m , and n may be the same, or may differ from each other, and show the integer of 1-3. When l , m , and n are 2 or 3 respectively, the ring which comprises each 5-8 elements in 2-3 $R_{14} - R_{16}$ which two pieces combine with each other and contain a ring, heterocycle, or an aromatic ring may be formed.

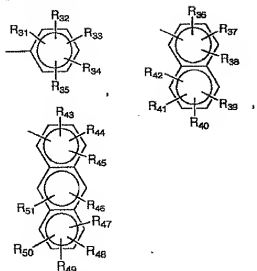
[0025]

[Formula 9]

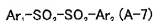


[0026] A straight chain in which Y may have a substituent among a formula (A-6), branching, an annular alkyl group, an aralkyl group that may be replaced, [0027]

[Formula 10]



[0028] It comes out and the basis expressed is shown ($R_{31} - R_{31}$). The straight chain which may be the same, or may differ and may have a hydrogen atom and a substituent, Branching, an annular alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, the acylamino group, A sulfonylamino group, an aryl group, an acyloxy group, an aralkyl group, or an alkoxy carbonyl group, Or a formyl group, a nitro group, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms, a hydroxyl group, Or a cyano group is shown, $R_{31} - R_{35}$, $R_{36} - R_{42}$ and $R_{43} - R_{51}$ form five to 8 membered-ring which two of each groups join together and consists of a carbon atom and/or a hetero atom, and their potat is good. Y may combine with the residue of another imide sulfonate compound. The monocycle or polycyclic annular alkylene group which X may have the straight chain, branching alkylene group, and substituent which may have a substituent, and may contain the hetero atom. The straight chain which may be replaced, a branching alkenylene group, the monocycle which may be replaced and may contain the hetero atom or a polycyclic annular alkenylene group, the allylene group which may be replaced, and the aralkylene group which may be replaced are shown. X may combine with another imide sulfonate residue.

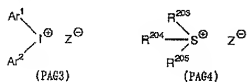


Among a formula (A-7), Ar_1 and Ar_2 may be the same, or may differ from each other, and show an aryl group which is not replaced [substitution or].

[0029] (7) A compound which generates acid by the exposure of the above-mentioned (b) active radiation by the exposure of active radiation. A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in either of above-mentioned (1) - (5) being at least one sort in a compound expressed with a following general formula (PAG3) and (PAG4) which generate sulfonic acid.

[0030]

[Formula 11]



[0031] Ar^1 and Ar^2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently. Z^- shows the sulfonate anion which has at least one fluorine atom. Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{206} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0032](8) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in the above (7) characterized by a thing of a compound which furthermore generates sulfonic acid which does not contain a fluorine atom by the exposure of active radiation, and a compound which generates carboxylic acid by the exposure of active radiation for which either is contained at least.

[0033](9) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in either of above-mentioned (1) - (8) containing a cyclic amine compound further.

(10) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in either of above-mentioned (1) - (9) containing a fluorochemical surfactant, a silicon system surface-active agent, or its both further.

(11) A positive type electron beam, X-rays, or a resist composition for EUV given in either of above-mentioned (1) - (10) by which a compound in which it decomposes by operation of acid and solubility over an alkali developing solution increases being included further.

[0034]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below.

(a)-1: The operation of acid which has a basis shown by the above-mentioned general formula (X) decomposes, As an alkyl group of R1 in resin general formula (X) in which the solubility over an alkali developing solution increases, and R2, the alkyl group of 1-4 carbon numbers, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group, is mentioned. R3 and R4 may be the same, or they may differ from each other, and express the alkyl group which may have a hydrogen atom and a substituent. Here, a straight chain, branching, and annular any may be sufficient as an alkyl group. It is 1-20 preferably [it is desirable and] as a straight chained alkyl group to the carbon numbers 1-30 and a pan, for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-heptyl group, n-octyl group, n-nonyl group, n-decanol group, etc. are mentioned. It is 1-20 preferably [it is desirable and] as a branched alkyl group to the carbon numbers 1-30 and a pan, For example, i-propyl group, i-butyl group, t-butyl group, i-pentyl group, t-pentyl group, i-hexyl group, t-hexyl group, i-heptyl group, t-heptyl group, i-octyl group, t-octyl group, i-nonyl group, t-decanol group, etc. are mentioned. It is 3-20 preferably [it is desirable and] as an annular alkyl group to the carbon numbers 3-30 and a pan, for example, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclononyl group, a cyclodecanol group, etc. are mentioned. As for one [at least], it is preferred that they are a straight chain of the carbon numbers 1-4 or an alkyl group of branching of R1 and R2.

[0035] Z expresses the phenyl group or alicycle group which may have a substituent. As a phenyl group which may have a substituent as Z, the basis expressed with the following formula can be mentioned, for example.

[0036]

[Formula 12]



[0037]R5 expresses the alkyl group which may have a substituent, the aryl group which may have a substituent, and the aralkyl group which may have a substituent. n expresses the integer of 0-5.

[0038]A straight chain, branching, and annular any may be sufficient as the alkyl group as R5. As the straight chain or branched state alkyl group of R5, They are the carbon numbers 1-20 preferably [it is desirable and] to the carbon numbers 1-30 and a pan, For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, i-pentyl group, t-pentyl group, n-hexyl group, i-hexyl group, t-hexyl group, n-heptyl group, i-heptyl group, t-heptyl group, n-octyl group, i-octyl group, t-octyl group, n-nonyl group, i-nonyl group, t-nonyl group, n-deca nil group, i-deca nil group, t-deca nil group, n-undecyl group, i-undecyl group, n-dodecyl, i-dodecyl, n-tridecyl group, i-tridecyl group, n-tetradecyl group, i-tetradecyl group, an n-pentadecyl group, i-pentadecyl group, n-hexadecyl group, i-hexadecyl group, n-heptadecyl group, i-heptadecyl group, n-octadecyl group, i-octadecyl group, n-nonadecyl group, i-nonadecyl group, etc. can be mentioned.

[0039]They are the carbon numbers 1-20 preferably [it is desirable and] as an annular alkyl group of R5 to the carbon numbers 1-30 and a pan, Even when forming a ring with a carbon number to 20, annular alkyl with a substituent may be sufficient, For example, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, A cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclononyl group, a cyclodeca nil group, A cycloundecyl group, cyclo dodecyl, a cyclotridecyl group, a cyclotridecyl group, A cyclotetradecyl group, a cyclo pentadecyl group, a cyclohexa decyl group, A cycloheptadecyl group, a cyclo octadecyl group, a cyclononadecyl group, 4-cyclohexyl cyclohexyl group, a 4-n-hexyl cyclohexyl group, a penta nil cyclohexyl group, a hexyloxy cyclohexyl group, a penta nil oxy cyclohexyl group, etc. can be mentioned. It can be used if a substitution annular alkyl group except having mentioned here is also in a mentioned range.

[0040]They are the carbon numbers 6-20 preferably [it is desirable and] as an aryl group of R5 to the carbon numbers 6-30 and a pan, For example, a phenyl group, 4-methylphenyl group, 3-methylphenyl group, 2-methylphenyl group, 4-ethyl phenyl group, 3-ethyl phenyl group, 2-ethyl phenyl group, a 4-n-propyl phenyl group, a 3-n-propyl phenyl group, A 2-n-propyl phenyl group, a 4-i-propyl phenyl group, a 3-i-propyl phenyl group, A 2-i-propyl phenyl group, 4-cyclopropyl phenyl group, 3-cyclopropyl phenyl group, 2-cyclopropyl phenyl group, a 4-n-buthylphenyl group, a 3-n-buthylphenyl group, A 2-n-buthylphenyl group, a 4-i-buthylphenyl group, a 3-i-buthylphenyl group, A 2-i-buthylphenyl group, a 4-t-buthylphenyl group, a 3-t-buthylphenyl group, A 2-t-buthylphenyl group, 4-cyclo buthylphenyl group, 3-cyclo buthylphenyl group, 2-cyclo buthylphenyl group, 4-cyclopentyl phenyl group, 4-cyclohexyl phenyl group, 4-cycloheptenyl phenyl group, 4-cycloocta nil phenyl group, 2-cyclopentyl phenyl group, 2-cyclohexyl phenyl group, 2-cycloheptenyl phenyl group, 2-cycloocta nil phenyl group, 3-cyclopentyl phenyl group, 3-cyclohexyl phenyl group, 3-cycloheptenyl phenyl group, 3-cycloocta nil phenyl group, 4-cyclopenthyloxy phenyl group, 4-cyclohexyloxy phenyl group, 4-cycloheptenyl oxy phenyl group, 4-cyclo OKUTANIRU oxy phenyl group, 2-cyclopenthyloxy phenyl group, 2-cyclohexyloxy phenyl group, 2-cycloheptenyl oxy phenyl group, 2-cyclo

OKUTANIRU oxy phenyl group, 3-cyclopenthyloxy phenyl group, 3-cyclohexyloxy phenyl group, 3-cycloheptenyl oxy phenyl group, 3-cyclo OKUTANIRU oxy phenyl group, a 4-n-pentyl phenyl group, A 4-n-hexyl phenyl group, a 4-n-heptenyl phenyl group, a 4-n-octa nil phenyl group, A 2-n-pentyl phenyl group, a 2-n-hexyl phenyl group, a 2-n-heptenyl phenyl group, a 2-n-octa nil phenyl group, a 3-n-pentyl phenyl group, a 3-n-hexyl phenyl group, a 3-n-heptenyl phenyl group, A 3-n-octa nil phenyl group, a 2,6-di-isopropyl phenyl group, A 2,3-di-isopropyl phenyl group, a 2,4-di-isopropyl phenyl group, A 3,4-di-isopropyl phenyl group, a 3,6-di-t-buthylphenyl group, A 2,3-di-t-buthylphenyl group, a 2,4-di-t-buthylphenyl group, A 3,4-di-t-buthylphenyl group, a 2,6-di-n-buthylphenyl group, A 2,3-di-n-buthylphenyl group, a 2,4-di-n-buthylphenyl group, A 3,4-di-i-buthylphenyl group, A 2,3-di-i-buthylphenyl group, a 2,4-di-i-buthylphenyl group, A 3,4-di-i-buthylphenyl group, a 2,6-di-t-amyl phenyl group, A 2,3-di-t-amyl phenyl group, a 2,4-di-t-amyl phenyl group, A 3,4-di-t-amyl phenyl group, a 2,6-di-i-amyl phenyl group, A 2,3-di-i-amyl phenyl group, a 2,4-di-i-amyl phenyl group, a 3,4-di-i-amyl phenyl group, a 2,6-di-n-pentyl phenyl group, a 2,3-di-n-pentyl phenyl group, a 2,4-di-n-pentyl phenyl group, a 3,4-di-n-pentyl phenyl group, 4-adamantyl phenyl group, 2-adamantyl phenyl group, 4-isoboronil phenyl group, 3-isoboronil phenyl group, 2-isoboronil phenyl group, 4-cyclopenthyloxy phenyl group, 4-cyclohexyloxy phenyl group, 4-cycloheptenyl oxy phenyl group, 4-cyclo OKUTANIRU oxy phenyl group, 2-cyclopenthyloxy phenyl group, 2-cyclohexyloxy phenyl group, 2-cycloheptenyl oxy phenyl group, 2-cyclo OKUTANIRU oxy phenyl group, 3-cyclopenthyloxy phenyl group, 3-cyclohexyloxy phenyl group, 3-cycloheptenyl oxy phenyl group, 3-cyclo OKUTANIRU oxy phenyl group, a 4-n-pentyloxy phenyl group, A 4-n-hexyloxy phenyl group, a 4-n-heptenyloxy phenyl group, A 4-n-octa nil oxy phenyl group, a 2-n-pentyloxy phenyl group, A 2-n-hexyloxy phenyl group, a 2-n-heptenyloxy phenyl group, a 2-n-octa nil oxy phenyl group, a 3-n-pentyloxy phenyl group, a 3-n-hexyloxy phenyl group, a 3-n-heptenyloxy phenyl group, A 3-n-octa nil oxy phenyl group, a 2,6-di-isopropoxy phenyl group, A 2,3-di-isopropoxy phenyl group, a 2,4-di-isopropoxy phenyl group, A 3,4-di-isopropoxy phenyl group, a 2,6-di-t-butyloxy phenyl group, A 2,3-di-t-butyloxy phenyl group, a 2,4-di-t-butyloxy phenyl group, A 3,4-di-t-butyloxy phenyl group, a 2,6-di-n-butyloxy phenyl group, A 2,3-di-n-butyloxy phenyl group, a 2,4-di-n-butyloxy phenyl group, A 3,4-di-n-butyloxy phenyl group, a 2,6-di-i-butyloxy phenyl group, A 2,3-di-i-butyloxy phenyl group, a 2,4-di-i-butyloxy phenyl group, A 3,4-di-i-butyloxy phenyl group, a 2,6-di-t-amyloxy phenyl group, A 2,3-di-t-amyloxy phenyl group, a 2,4-di-t-amyloxy phenyl group, a 3,4-di-t-amyloxy phenyl group, a 2,6-di-i-amyloxy phenyl group, a 2,3-di-i-amyloxy phenyl group, a 2,4-di-i-amyloxy phenyl group, A 3,4-di-i-amyloxy phenyl group, a 2,6-di-n-pentyloxy phenyl group, A 2,3-di-n-pentyloxy phenyl group, a 2,4-di-n-pentyloxy phenyl group, A 3,4-di-n-pentyloxy phenyl group, 4-adamantyloxy phenyl group, 3-adamantyloxy phenyl group, 2-adamantyloxy phenyl group, 4-isoboronil oxy phenyl group, 3-isoboronil oxy phenyl group, 2-isoboronil oxy phenyl group, etc. are mentioned, and if these are in a mentioned range, they may be replaced further and will not be limited to any substituents other than the above-mentioned example.

[0041] They are the carbon numbers 7-20 preferably [it is desirable and] as an aralkyl group of R5 to the carbon numbers 7-30 and a pan, For example, a phenylethyl group, 4-methylphenylethyl group, 3-methylphenylethyl group, 2-methylphenylethyl group, 4-ethyl phenylethyl group, 3-ethyl phenylethyl group, 2-ethyl phenylethyl group, a 4-n-propyl phenylethyl group, A 3-n-propyl phenylethyl group, a

2-n-propyl phenylethyl group, A 4-i-propyl phenylethyl group, a 3-i-propyl phenylethyl group, A 2-i-propyl phenylethyl group, 4-cyclopropyl phenylethyl group, 3-cyclopropyl phenylethyl group, 2-cyclopropyl phenylethyl group, A 4-n-buthylphenyl ethyl group, a 3-n-buthylphenyl ethyl group, A 2-n-buthylphenyl ethyl group, a 4-i-buthylphenyl ethyl group, A 3-i-buthylphenyl ethyl group, a 2-i-buthylphenyl ethyl group, A 4-t-buthylphenyl ethyl group, a 3-t-buthylphenyl ethyl group, a 2-t-buthylphenyl ethyl group, 4-cyclo buthylphenyl ethyl group, 3-cyclo buthylphenyl ethyl group, 2-cyclo buthylphenyl ethyl group, 4-cyclopentyl phenylethyl group, 4-cyclohexyl phenylethyl group, 4-cycloheptenyl phenylethyl group, 4-cycloocta nil phenylethyl group, 2-cyclopentyl phenylethyl group, 2-cyclohexyl phenylethyl group, 2-cycloheptenyl phenylethyl group, 2-cycloocta nil phenylethyl group, 3-cyclopentyl phenylethyl group, 3-cyclohexyl phenylethyl group, 3-cycloheptenyl phenylethyl group, 3-cycloocta nil phenylethyl group, 4-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 4-cyclohexyloxy phenylethyl group, 4-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 4-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, 2-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 2-cyclohexyloxy phenylethyl group, 2-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 2-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, 3-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 3-cyclohexyloxy phenylethyl group, 3-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 3-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, a 4-n-pentyl phenylethyl group, A 4-n-hexyl phenylethyl group, a 4-n-heptenyl phenylethyl group, A 4-n-octa nil phenylethyl group, a 2-n-pentyl phenylethyl group, A 2-n-hexyl phenylethyl group, a 2-n-heptenyl phenylethyl group, A 2-n-octa nil phenylethyl group, a 3-n-pentyl phenylethyl group, A 3-n-hexyl phenylethyl group, a 3-n-heptenyl phenylethyl group, A 3-n-octa nil phenylethyl group, a 2,6-di-isopropyl phenylethyl group, A 2,3-di-isopropyl phenylethyl group, a 2,4-di-isopropyl phenylethyl group, A 3,4-di-isopropyl phenylethyl group, a 2,6-di-t-buthylphenyl ethyl group, A 2,3-di-t-buthylphenyl ethyl group, a 2,4-di-t-buthylphenyl ethyl group, A 3,4-di-t-buthylphenyl ethyl group, 2, 6-di-n-butyl phenylethyl group, A 2,3-di-n-butyl phenylethyl group, a 2,4-di-n-butyl phenylethyl group, a 3,4-di-n-butyl phenylethyl group, a 2,6-di-i-buthylphenyl ethyl group, a 2,3-di-i-buthylphenyl ethyl group, a 2,4-di-i-buthylphenyl ethyl group, A 3,4-di-i-buthylphenyl ethyl group, a 2,6-di-t-amyl phenylethyl group, A 2,3-di-t-amyl phenylethyl group, a 2,4-di-t-amyl phenylethyl group, A 3,4-di-t-amyl phenylethyl group, a 2,6-di-i-amyl phenylethyl group, A 2,3-di-i-amyl phenylethyl group, a 2,4-di-i-amyl phenylethyl group, A 3,4-di-i-amyl phenylethyl group, a 2,6-di-n-pentyl phenylethyl group, A 2,3-di-n-pentyl phenylethyl group, a 2,4-di-n-pentyl phenylethyl group, A 3,4-di-n-pentyl phenylethyl group, 4-adamanthyl phenylethyl group, 3-adamanthyl phenylethyl group, 2-adamanthyl phenylethyl group, 4-isoboronil phenylethyl group, 3-isoboronil phenylethyl group, 2-isoboronil phenylethyl group, 4-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 4-cyclohexyloxy phenylethyl group, 4-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 4-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, 2-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 2-cyclohexyloxy phenylethyl group, 2-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 2-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, 3-cyclopenthyloxy phenylethyl group, 3-cyclohexyloxy phenylethyl group, 3-cycloheptenyl oxy phenylethyl group, 3-cyclo OKUTANIRU oxy phenylethyl group, To a 4-n-pentyloxy phenylethyl group and 4-n-, a KISHIRU oxy phenylethyl group, A 4-n-heptenyloxy phenylethyl group, a 4-n-octa nil oxy phenylethyl group, A 2-n-pentyloxy phenylethyl group, a 2-n-hexyloxy phenylethyl group, A 2-n-heptenyloxy phenylethyl group, a 2-n-octa nil oxy phenylethyl group, A 3-n-pentyloxy phenylethyl group, a 3-n-hexyloxy phenylethyl group, A 3-n-heptenyloxy phenylethyl group, a 3-n-octa nil oxy phenylethyl group, A 2,6-G isopropyloxy phenylethyl group, a 2,3-di-isopropyloxy

phenylethyl group, a 2,4-di-isopropoxy phenylethyl group, a 3,4 1-G isopropoxy phenylethyl group, a 2,6-di-t-butyloxy phenylethyl group, A 2,3-di-t-butyloxy phenylethyl group, a 2,4-di-t-butyloxy phenylethyl group, A 3,4-di-t-butyloxy phenylethyl group, a 2,6-di-n-butyloxy phenylethyl group, A 2,3-di-n-butyloxy phenylethyl group, a 2,4-di-n-butyloxy phenylethyl group, A 3,4-di-n-butyloxy phenylethyl group, a 2,6-di-i-butyloxy phenylethyl group, A 2,3-di-i-butyloxy phenylethyl group, a 2,4-di-i-butyloxy phenylethyl group, A 3,4-di-i-butyloxy phenylethyl group, a 2,6-di-t-amyoxy phenylethyl group, A 2,3-di-t-amyoxy phenylethyl group, a 2,4-di-t-amyoxy phenylethyl group, A 3,4-di-t-amyoxy phenylethyl group, a 2,6-di-i-amyoxy phenylethyl group, A 2,3-di-i-amyoxy phenylethyl group, a 2,4-di-i-amyoxy phenylethyl group, a 3,4-di-i-amyoxy phenylethyl group, a 2,6-di-n-pentyloxy phenylethyl group, a 2,3-di-n-pentyloxy phenylethyl group, A 2,4-di-n-pentyloxy phenylethyl group, a 3,4-di-n-pentyloxy phenylethyl group, 4-adamantyl group, 3-adamantyl group, 2-adamantyl group, 4-isoboronil oxy phenylethyl group, 3-isoboronil oxy phenylethyl group, 2-isoboronil oxy phenylethyl group, or a thing that the above-mentioned alkyl transposed to a methyl group, a propyl group, a butyl group, etc. is mentioned.

[0042] moreover — as the further substituent of the above-mentioned group — a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride.) Chlorine, bromine, iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy group, a hydroxyethoxy group, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, Alkoxy groups, such as n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxycarbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aralkyl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, A formyl group, an acetyl group, a butyryl group, benzoyl, a SHIANAMIRU group, Acyloxy groups, such as acyl groups, such as a valeryl group, and a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as alkenyloxy groups, such as a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, and a butenyloxy group, the above-mentioned aryl group, and a phenoxy group, and a benzoyloxy group, can be mentioned.

[0043] As a substituent of the above R5, they are an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group of the carbon numbers 6-20, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-20 preferably. These substituents may have a substituent further.

[0044] Monocyclic or a polycyclic type may be sufficient as an alicycle group as Z. Specifically, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6-30 pieces are preferred, and especially its 7-25 carbon numbers are preferred. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent. As concrete alicyclic structure, cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, a cyclodecane, a cyclododecane, or the following structure is mentioned.

[0045]

[Formula 13]



(1)



(2)



(3)



(4)



(5)



(6)



(7)



(8)



(9)



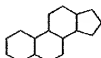
(10)



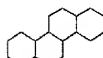
(11)



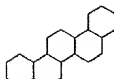
(12)



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



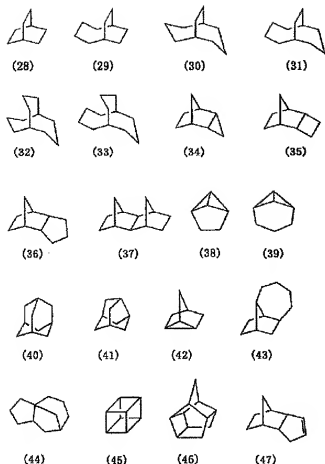
(26)



(27)

[0046]

[Formula 14]



[0047] Also in the above, cyclopentane, cyclohexane, (5), (6), (7), (9), (10), (13), (14), (15), (23), (28), (36), (37), (40), (42), and (47) are preferred.

[0048] As a substituent of such alicyclic structures, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express the substituent chosen from the group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As the above-mentioned alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0049] The following are also preferred as an alicycle group of Z.

[0050]

[Formula 15]

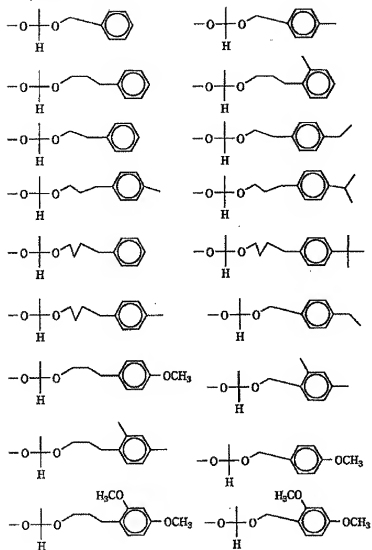


[0051] R5 and n are the same as that of the above-mentioned thing.

[0052] Although the example of the basis shown by general formula (X) is shown below, it is not limited to these.

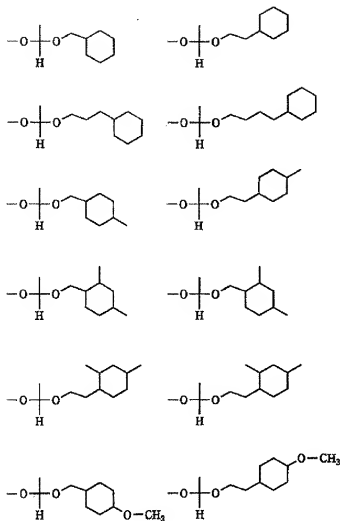
[0053]

[Formula 16]



[0054]

[Formula 17]



[0055] Have a basis shown by general formula (X) in this invention, and an operation of acid decomposes, Resin (it is also called resin which has hereafter a basis shown by general formula (X)) in which solubility over an alkali developing solution increases, It is a compound which has the structure which introduced an acidolysis nature group which is produced by polymerizing a monomer, and which is shown in a compound which has molecular weight distribution by general formula (X), and serves as alkali solubility by operation of acid. It is resin which has a basis shown by general formula (X) in both a main chain of resin, a side chain or a main chain, and a side chain as resin which has a basis shown by general formula (X). Among this, resin which has a basis shown by general formula (X) in a side chain is more preferred. Next, as matrix resin in case a basis shown by general formula (X) joins together as a side chain, they are $-OH$ or $-COOH$, and alkalis soluble resin that has a $-R^0-COOH$ or $-Ar-OH$ radical preferably at a side chain. For example, alkalis soluble resin which does not contain an acidolysis nature group mentioned later can be mentioned. Here, $-R^0-$ expresses aliphatic series or aromatic hydrocarbon more than divalent [which may have a substituent], and $-Ar-$ expresses an aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0056] It is alkalis soluble resin which has a phenolic hydroxyl group as desirable matrix resin in this invention. Alkalis soluble resin which has a phenolic hydroxyl group used for this invention, $o-$, $m-$, or

p-hydroxystyrene (these are named generically and it is called hydroxystyrene), A repeating unit equivalent to o-, m-, or p-hydroxy- α -methylstyrene (these are named generically and it is called hydroxy- α -methylstyrene) Or at least 30-mol %, desirable — more than 50 mol % — it is preferred that a benzene nucleus of a copolymer to contain, its homopolymer, or this unit is the resin by which hydrogenation was carried out selectively, and p-hydroxystyrene homopolymer is more preferred. As monomers other than hydroxystyrene for preparing the above-mentioned copolymer by copolymerization, and hydroxy- α -methylstyrene, Acrylic ester, methacrylic acid ester, and acrylamide. Methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a maleic anhydride, styrene, α -methylstyrene, acetoxystyrene, and alkoxy styrene are preferred, and styrene, acetoxystyrene, and t-butoxystyrene are more preferred.

[0057]As content of a repeating unit (structural unit) which has a basis shown by general formula (X) in such resin in this invention, 5-mol % – 50-mol % is preferred to all the repeating units, and it is 5-mol % – 30-mol % more preferably.

[0058]In resin which has a basis shown by general formula (X) in this invention, other acidolysis nature groups may be included out of Motomochi to whom it is shown by the above-mentioned general formula (X).

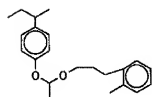
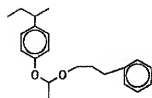
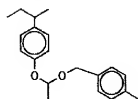
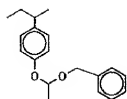
[0059]Resin containing a basis shown by the above-mentioned general formula (X) can compound corresponding vinyl ether, and can obtain it by making it react to phenolic hydroxyl group content alkalis soluble resin which dissolved in suitable solvents, such as a tetrahydrofuran, by a known method. A reaction is usually carried out under existence of an acid catalyst, and desirable acidic ion exchange resin, chloride and p-toluenesulfonic acid or a salt like pyridinium tosylate. From an activity raw material like chloroethyl vinyl ether, the corresponding above-mentioned vinyl ether can be compounded by methods, such as nucleophilic substitution, and can be compounded using mercury or a palladium catalyst. It is compoundable also by a method of carrying out acetal exchange as an option using corresponding alcohol and vinyl ether. In this case, a substituent to introduce is given to alcohol, and vinyl ether makes comparatively unstable vinyl ether like t-butylvinyl ether intermingled, and is carried out under acid existence like p-toluenesulfonic acid or pyridinium tosylate.

[0060]As for weight average molecular weight of resin containing a basis shown by the above-mentioned general formula (X), 3000–80000 are preferred, and it is 5000–50000 more preferably. The ranges of molecular weight distribution (Mw/Mn) are 1.01–4.0, and are with 1.05–3.00 preferably. It is preferred to use techniques, such as anionic polymerization and a radical polymerization, for obtaining polymer of such molecular weight distribution.

[0061]Although concrete structure of resin containing a basis shown by such general formula (X) is illustrated below, this invention is not limited to these.

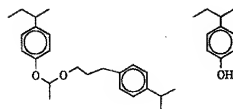
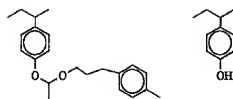
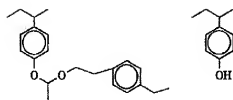
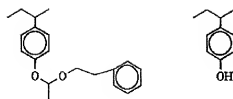
[0062]

[Formula 18]



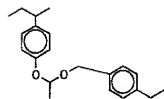
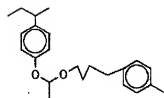
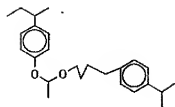
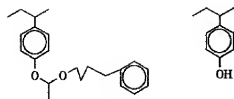
[0063]

[Formula 19]



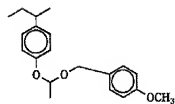
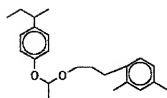
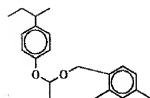
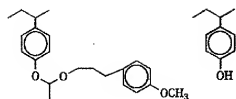
[0064]

[Formula 20]



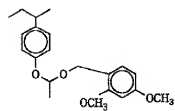
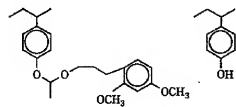
[0065]

[Formula 21]



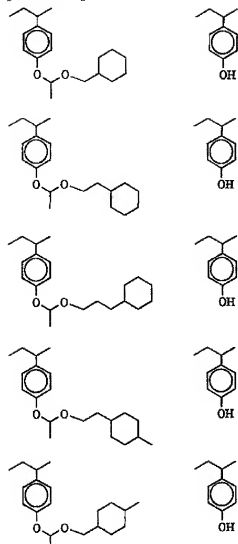
[0066]

[Formula 22]



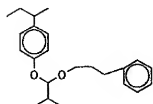
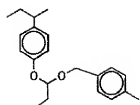
[0067]

[Formula 23]



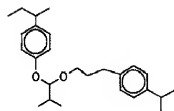
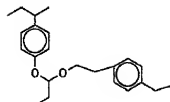
[0068]

[Formula 24]



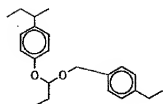
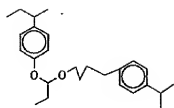
[0069]

[Formula 25]



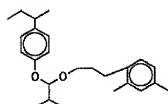
[0070]

[Formula 26]



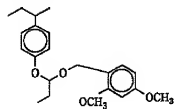
[0071]

[Formula 27]



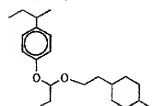
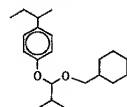
[0072]

[Formula 28]



[0073]

[Formula 29]



over an alkali developing solution increases is explained.

[0077]R21 expresses a hydrogen atom or a methyl group. As a basis (it is also called an acid stable group) which is not decomposed by operation of acid in R22, A hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, An aryl group, an alkoxy group (however, except for the -O-3rd class alkyl), An acyl group, a cycloalkyloxy group, an alkenyloxy group, an aryloxy group, an alkylcarbonyloxy group, an alkylamide methyloxy group, an alkylamide group, an aryl amide methyl group, an aryl amide group, etc. are mentioned. As an acid stable group, preferably An acyl group, an alkylcarbonyloxy group, It is an alkoxy group, a cycloalkyloxy group, an aryloxy group, an alkylamide oxy group, and an alkylamide group, and they are an acyl group, an alkylcarbonyloxy group, an alkoxy group, a cycloalkyloxy group, and an aryloxy group more preferably.

[0078]In an acid stable group of R22, as an alkyl group, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, A thing of 1-4 carbon numbers like t-butyl group is preferred, and as a cycloalkyl group A cyclopropyl group, A thing of 3-10 carbon numbers like a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, and an adamantyl group is preferred, A thing of 2-4 carbon numbers like a vinyl group, a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group as an alkenyl group is preferred, A thing of 2-4 carbon numbers like a vinyl group, a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group as an alkenyl group is preferred, and a thing of 6-14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a toluyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. As an alkoxy group, an alkoxy group of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxypropoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, etc. is preferred.

[0079]As a halogen atom in the above R23, fluoride, chlorine, bromine, and iodine have them and as an alkyl group, [preferred] A thing of 1-8 carbon numbers, such as methyl, ethyl, propyl, n-butyl, sec-butyl, t-butyl, hexyl, and octyl, is preferred, and as an aryl group, A thing of the carbon numbers 6-14, such as phenyl, xylyl, toluyl one, KUMENIRU, naphthyl, and anthracenyl, is preferred. As an alkoxy group, methoxy and ethoxy ** hydroxyethoxy **. A thing of 1-4 carbon numbers, such as propoxy, hydroxypropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, and t-butoxy, is preferred, and as an acyl group, A thing of the carbon numbers 1-7, such as formyl, acetyl, propanol, butanol, and benzoyl, is preferred, and a thing of 2-7 carbon numbers, such as acetox, prop noll oxy, butanoyloxy, and benzoyloxy one, is preferred as an acyloxy group.

[0080]The substituent W in general formula (I) expresses a basis expressed with said general formula (X).

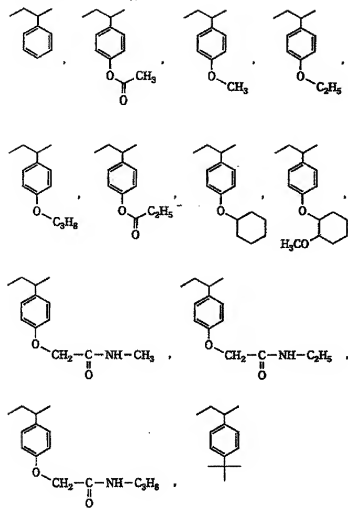
[0081]Although the concrete structure of a structural unit expressed with a structural unit and general formula (III) which are shown by general formula (I) can mention a thing in resin illustrated as a concrete structure of resin containing a basis previously shown by general formula (X), it is not limited to them.

[0082]This resin of an operation of acid decomposing and controlling solubility in inside of an alkali developing solution is also preferred by making resin contain a structural unit expressed with general formula (II) with a structural unit expressed with a structural unit expressed with general formula (I), and general formula (III). A profile which was more excellent in rectangle nature can be attained by introducing this structural unit. It is effective in adjusting quantity of a structural unit expressed with general formula (I).

[0083]As an example of a polymerization nature monomer of a structural unit shown by such general formula (II), although the following are mentioned, it is not limited to these.

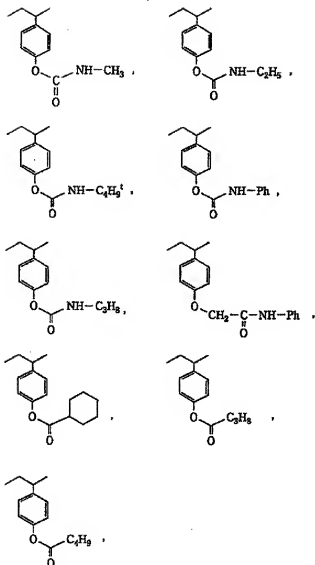
[0084]

[Formula 31]



[0085]

[Formula 32]



[0086] Resin including the structural unit which is these general formula (II) or general formula (III), and is shown can be obtained to phenol resin or its monomer making it react to an acid anhydride under base existence, by making it react to halide corresponding under base existence, etc.

[0087] In this invention, the resin which has a basis which decomposes by operation of acid and increases the solubility in the inside of an alkali developing solution may include other monomeric units as a copolymerization ingredient other than the structural unit expressed with general formula (I), general formula (II), or general formula (III).

[0088] the content of the structural unit expressed with general formula (I) in resin, general formula (II), and general formula (III) of this invention is the sum total — general — 50–100–mol % — it is 70–100–mol % more preferably 60 to 100%.

[0089] It is preferred that a ratio of a structural unit shown by general formula (I), general formula (II), and general formula (III) is satisfied with this invention of conditions of the following ** – **.

** $0.10 < \text{I} / (\text{I} + \text{II} + \text{III}) < 0.25$ ** $0.01 < \text{II} / (\text{I} + \text{II} + \text{III}) < 0.15$ ** $(\text{I}) > (\text{II})$

** $0.5 < (I)/(I)+(II) < 0.85$ (I), (II), and (III) express respectively a molar fraction of a structural unit shown by general formula (I), general formula (II), and general formula (III) among a formula.)

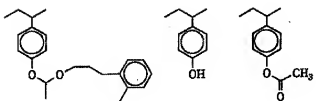
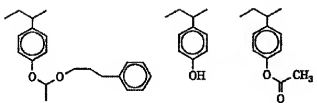
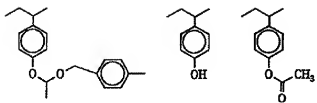
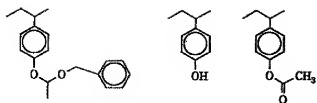
By satisfying the above-mentioned conditions, the rectangle nature of resin of this invention of a profile improves, and especially a developing defect is improved further.

[0090] A repeated structure unit shown by general formula (I), general formula (II), or general formula (III) or a repeated structure unit from other polymerization nature monomers may be made to exist in resin combining a kind or two sorts or more respectively. In order that resin contained in a positive type photosensitive composition of this invention may maintain good development nature to an alkali developing solution, copolymerization of other suitable polymerization nature monomers may be carried out so that an alkali solubility group, for example, a phenolic hydroxyl group, and a carboxyl group may be introduced.

[0091] A molecular weight of resin which has a repeated structure unit of the above-mentioned general formula (I), general formula (II), or general formula (III) compounded by an above-mentioned method, In a weighted mean (Mw: polystyrene standard), 2,000 or more, it is 3,000–200,000 preferably and is 5,000–70,000 more preferably. a degree of dispersion (Mw/Mn) — desirable — 1.0–4.0 — more — desirable — 1.0–3.5 — especially, it is 1.0–3.0 preferably, and heat resistance and image formation nature (a pattern profile, a defocus latitude, etc.) become good, so that a degree of dispersion is small. Although an example of resin of having a repeated structure unit of general formula (I), general formula (II), or general formula (III) is shown below, this invention is not limited to these.

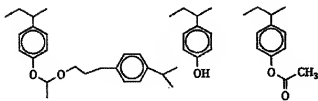
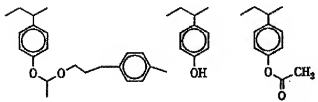
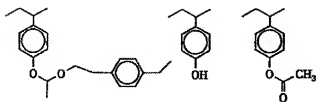
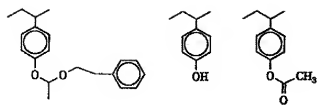
[0092]

[Formula 33]



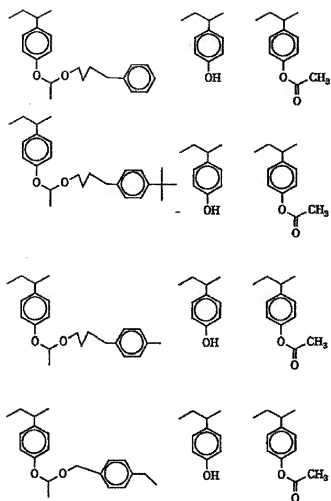
[0093]

[Formula 34]



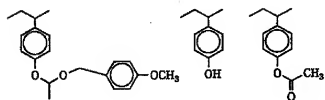
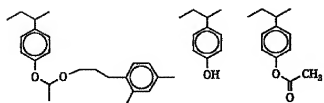
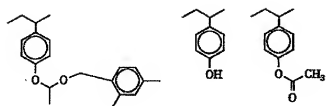
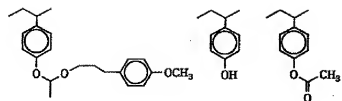
[0094]

[Formula 35]



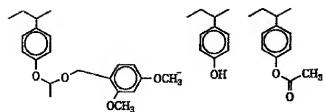
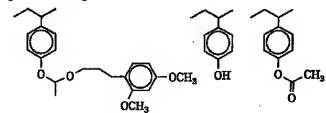
[0095]

[Formula 36]



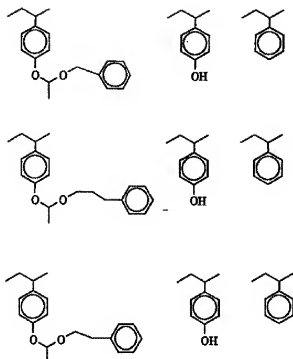
[0096]

[Formula 37]



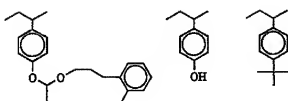
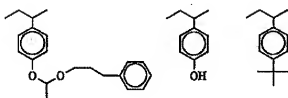
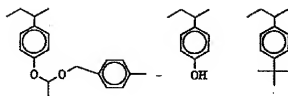
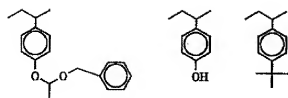
[0097]

[Formula 38]



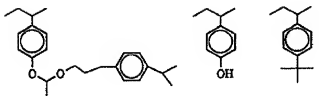
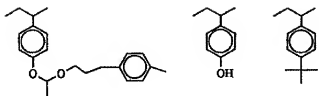
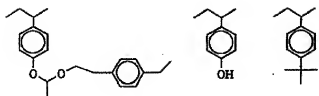
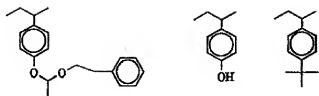
[0098]

[Formula 39]



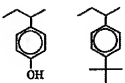
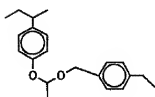
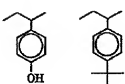
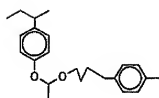
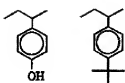
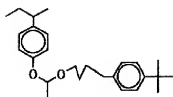
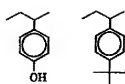
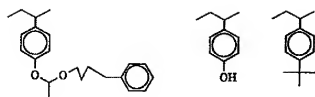
[0099]

[Formula 40]



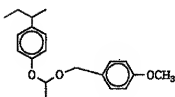
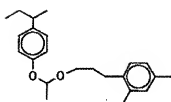
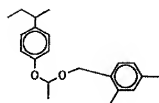
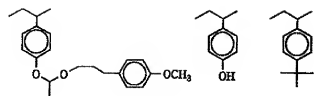
[0100]

[Formula 41]



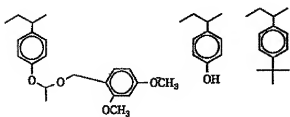
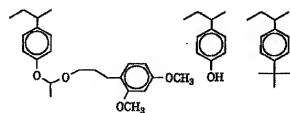
[0101]

[Formula 42]



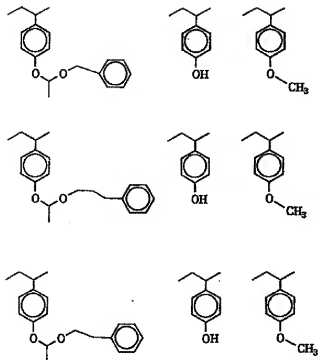
[0102]

[Formula 43]



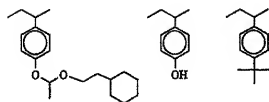
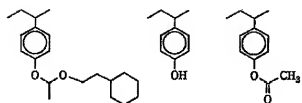
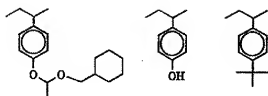
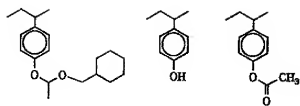
[0103]

[Formula 44]



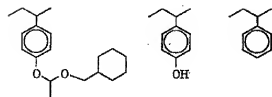
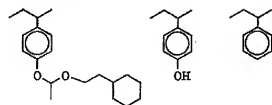
[0104]

[Formula 45]



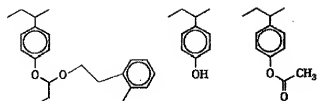
[0105]

[Formula 46]



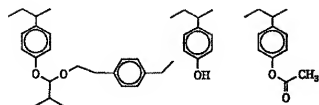
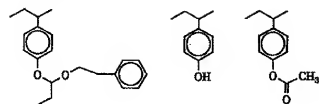
[0106]

[Formula 47]



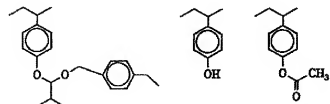
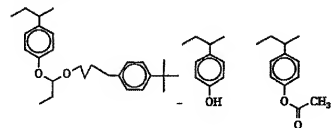
[0107]

[Formula 48]



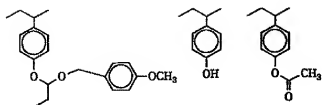
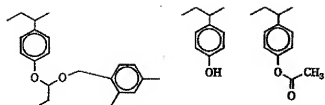
[0108]

[Formula 49]



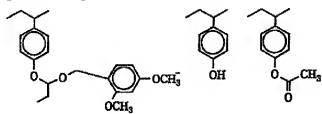
[0109]

[Formula 50]



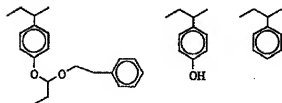
[0110]

[Formula 51]



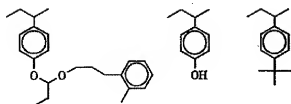
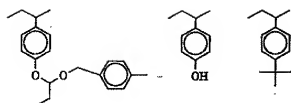
[0111]

[Formula 52]



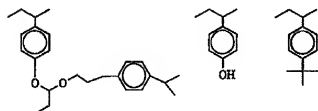
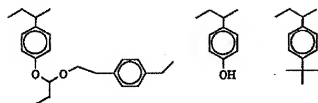
[0112]

[Formula 53]



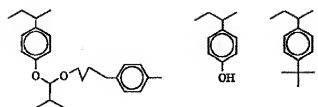
[0113]

[Formula 54]



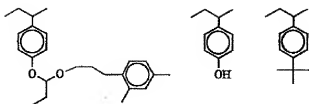
[0114]

[Formula 55]



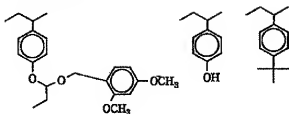
[0115]

[Formula 56]



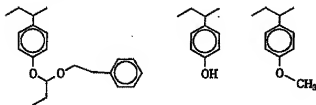
[0116]

[Formula 57]



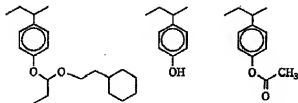
[0117]

[Formula 58]



[0118]

[Formula 59]



[0119]The content in the positive type photosensitive composition (except for a coating solvent) of the resin which has a basis shown by the above-mentioned general formula (X) is 70 to 97 % of the weight still more preferably 50 to 99% of the weight preferably. In this invention, the resin which has other acidolysis nature groups may be used together. It is resin which has a basis which other acid used in the chemical amplification type resist in this invention decomposes, and may be decomposed into both the main chain of resin, a side chain or a main chain, and a side chain from acid as resin which has a basis which increases the solubility in the inside of an alkali developing solution. Among this, the resin which has a basis which may be decomposed from acid in a side chain is more preferred. As a basis which bases desirable as a basis which may be decomposed from acid are $-\text{COOA}^0$ and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group, and also contains these, the basis shown by $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ or $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned. A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, or a $-\text{C}(\text{R}^{04})$

(R⁰⁵)-O-R⁰⁶ group here. B⁰ shows -A⁰ or a -CO-O-A⁰ group (R⁰, R⁰¹ - R⁰⁶, and the thing and homonymy of the after-mentioned [Ar]).

[0120] Preferably as an acidolysis nature group A silyl ether group, a cumyl ester group, They are an acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, a tetrahydropyranyl ester group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. They are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, an acetal group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

[0121] Next, as matrix resin in case a basis which may be decomposed from these acid joins together as a side chain, they are a basis which contains -OH or -COOH in a side chain, and alkalis soluble resin which has a -R⁰-COOH group or a -Ar - OH radical preferably. For example, alkalis soluble resin mentioned later can be mentioned.

[0122] Alkali dissolution speed of these alkalis soluble resin is measured by 0.261N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (23 **), and its thing 170A / more than a second is preferred. It is a thing 330A / more than a second especially preferably (A is angstrom). Alkalis soluble resin with high transmissivity to far ultraviolet light from a point and an excimer laser beam which attain a rectangular profile is preferred. Preferably, transmissivity in 248 nm of 1-micrometer thickness is 20 to 90%. From such a viewpoint, especially desirable alkalis soluble resin, o-, m-, p-poly (hydroxystyrene), and these copolymers, Hydrogenation poly (hydroxystyrene), halogen, or alkylation poly (hydroxystyrene), It is poly (hydroxystyrene) a part, O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, and hydrogenation novolak resin.

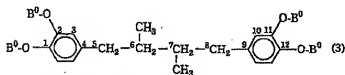
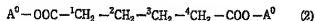
[0123] Resin which has a basis which may be decomposed from acid used for this invention makes a precursor of a basis which may be decomposed from acid react to alkalis soluble resin, or it can obtain it by the ability to carry out copolymerization of the alkalis-soluble-resin monomer which a basis which may be decomposed from acid combined to various monomers.

[0124] An acidolysis nature low molecule lysis inhibition compound which carries out a postscript with resin which has a basis which may be decomposed from the above-mentioned acid generator and acid may be mixed. In a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure as an acidolysis nature lysis inhibition compound used for this invention, and distance between these acidolysis nature groups left most, it is a compound which goes via at least eight joint atoms except an acidolysis nature group. An acidolysis nature low molecule lysis inhibition compound used for this invention may contain at least one sort of acidolysis groups shown by general formula (X). In this invention, preferably an acidolysis nature lysis inhibition compound, In a position which has at least two bases which may be decomposed from acid into the structure, and distance between these acidolysis nature groups left most, In a position which has at least ten pieces, a compound via which it goes at least 12 pieces still more preferably at least 11 pieces preferably, or at least three acidolysis nature groups for a joint atom except an acidolysis nature group, and distance between these acidolysis nature groups left most, They are at least nine pieces and a compound via which it goes at least 11 pieces still more preferably at least ten pieces preferably about a joint atom except an acidolysis nature group. The number of 50 desirable maximums of the above-mentioned joint atom is 30 still more preferably. In this invention, when an acidolysis nature lysis inhibition compound has preferably three or more acidolysis nature groups [four or more], and when

separated [beyond fixed distance that has this acidolysis nature group mutually] also in what has two acidolysis nature groups, lysis inhibition nature to alkalis soluble resin improves remarkably. Distance between acidolysis nature groups in this invention is shown by course joint atomic number excluding an acidolysis nature group. For example, in the case of the following compounds (1) and (2), distance between acidolysis nature groups is four joint atoms respectively, and is 12 joint atoms with a compound (3).

[0125]

[Formula 60]



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0, -\text{O}-\text{B}^0$

[0126] Although the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention may have two or more acidolysis nature groups on the one benzene ring, it is a compound which comprises preferably a skeleton which has one acidolysis nature group on the one benzene ring. furthermore — the molecular weight of the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention is 3,000 or less — desirable — 500–3,000 — it is 1,000–2,500 still more preferably.

[0127] In the desirable embodiment of this invention, the basis shown by $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ or $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned as a basis containing the basis which may be decomposed with acid, i.e., $-\text{COO}-\text{A}^0$, and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group. A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, or a $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group here. B^0 shows A^0 or a $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group. R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} , and R^{05} , It may be the same respectively, or difference may be carried out, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, or an aryl group is shown, and R^{06} shows an alkyl group or an aryl group. However, at least two of $\text{R}^{01}-\text{R}^{05}$ are bases other than a hydrogen atom, and two bases in $\text{R}^{01}-\text{R}^{05}$ may join together, and they may form a ring. R^0 shows the aliphatic series or the aromatic hydrocarbon group more than divalent [which may have a substituent], and $-\text{Ar}-$ shows the aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0128] As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, A thing of 1–4 carbon numbers like a sec-butyl group and t-butyl group is preferred, As a cycloalkyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, A thing of 3–10 carbon numbers like an adamantyl group is preferred, and as an alkenyl group A vinyl group, A thing of 2–4 carbon numbers like a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred, and a thing of 6–14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a tolyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. moreover — as a substituent — a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride, chlorine, and

bromine.) Iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, A hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group, n-butoxy group, Alkoxy groups, such as an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aralkyl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, A formyl group, an acetyl group, a butyryl group, benzoyl, a SHIANAMIRU group, Acyloxy groups, such as acyl groups, such as a valeryl group, and a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as alkenyloxy groups, such as a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, and a butenyloxy group, the above-mentioned aryl group, and a phenoxy group, and a benzoyloxy group, can be mentioned.

[0129]As a basis which may be decomposed with acid, preferably A silyl ether group, a cumyl ester group, They are an acetal group, a tetrahydropyranyl ether group, an enal ether group, an enal ester group, an alkyl ether group of the 3rd class, an alkyl ester group of the 3rd class, an alkyl carbonate group of the 3rd class, etc. They are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate group, a cumyl ester group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

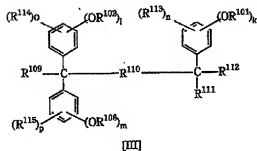
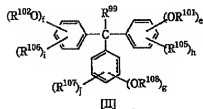
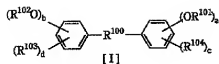
[0130]As an acidolysis nature lysis inhibition compound, preferably, JP,1-289946,A, JP,1-289947,A, JP,2-2560,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-191351,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200253,A, JP,3-200254,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,3-279959,A, JP,4-1650,A, JP,4-1651,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 33229 [three to], Japanese Patent Application No. No. 230790 [three to], Japanese Patent Application No. No. 320438 [three to], Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], Japanese Patent Application No. No. 52732 [four to], Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], A basis which showed above a part or all of a phenolic OH radical of a polyhydroxy compound that was written in specifications, such as Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and 4-152195, -A compound which was combined with R^a -COO- A^0 or B^0 group, and was protected is contained.

[0131]Preferably JP,1-289946,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,4-1650,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], A thing using Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and a polyhydroxy compound written in a specification of 4-152195 is mentioned.

[0132]More specifically, a compound expressed with general formula [I] - [XVI] is mentioned.

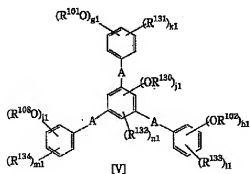
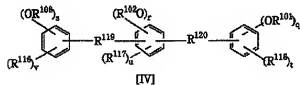
[0133]

[Formula 61]



[0134]

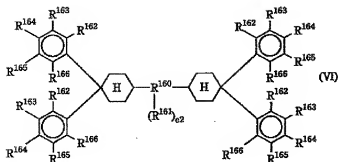
[Formula 62]



[0135] R^{101} , R^{102} , R^{108} , R^{130} : It may be the same or may differ, A hydrogen atom, $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$, or $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$. However, a definition of R^0 , R^{01} , R^{02} , and R^{03} is the same as the above.

[0136] R^{100} , $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, and $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, and $-SO_3-$ or [0137]

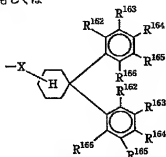
[Formula 63]



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}S-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



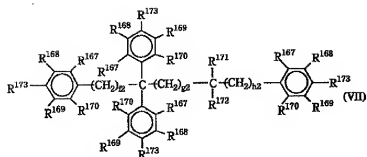
$R^{162}-R^{165}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X: 2 価の有機基、

e_2 : 0 もしくは 1、を表す。

[0143]

[Formula 66]



ここで、

R^{167} 、 R^{170} 、同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各 4～6 個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R^{171} 、 R^{172} ：水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} ：少なくとも 2 つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

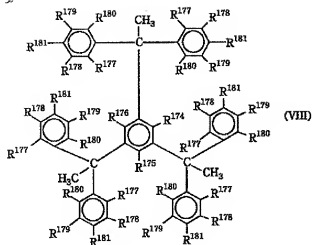
f_2, h_2 ：0 もしくは 1、

g_2 ：0 もしくは 1～4 の整数、

を表す。

[0144]

[Formula 67]



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-CO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

In this case, the content of this lysis inhibition compound is 10 to 20 % of the weight more preferably five to 30% of the weight three to 45% of the weight on the basis of the full weight (except for a solvent) of a photosensitive composition.

[0145] In order to adjust alkali solubility, alkalis soluble resin which does not have a basis which may be decomposed from acid may be mixed. As such alkalis soluble resin, for example Novolak resin, hydrogenation novolak resin, Acetone pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, hydrogenation polyhydroxy styrene, halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene N-substitution maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, a hydroxyl group of polyhydroxy styrene is received — O-alkylation thing in part. (For example, 5 – 30-mol% of O-methylation thing) etc., or O-acylation things. Although (for example, 5 – 30-mol% of o-acetylation thing), etc. styrene maleic anhydride copolymers, a styrene hydroxystyrene copolymer, a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin, and its derivative can be mentioned, It is not limited to these. Especially desirable alkalis soluble resin Novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, and these copolymers, a part of alkylation polyhydroxy styrene and polyhydroxy styrene — they are O-alkylation or O-acylation thing, a styrene hydroxystyrene copolymer, and a alpha-methylstyrene hydroxystyrene copolymer. This novolak resin is obtained by carrying out addition condensation to aldehyde under existence of an acid catalyst by using a predetermined

monomer as the main ingredients.

[0146]As a predetermined monomer, phenol, m-cresol, p-cresol, Cresol, such as o-cresol, a 2,5-xyleneol, 3,5-xyleneol, Xyleneols, such as a 3,4-xyleneol and a 2,3-xyleneol. m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-ethylphenol, Alkylphenols, such as p-t-butylphenol, p-octyl phenol, and 2,3,5-trimethyl phenol. p-methoxy phenol, m-methoxy phenol, 3,5-dimethoxyphenol, 2-methoxy-4-methyl phenol, m-ethoxyphenol, p-ethoxyphenol, m-propoxyphenol, p-propoxyphenol, m-butoxyphenol, Screw alkylphenols, such as alkoxy phenols, such as p-butoxyphenol, and 2-methyl-4-isopropyl phenols. hydroxy aroma compounds, such as m-chlorophenol, p-chlorophenol, o-chlorophenol, dihydroxybiphenyl, bisphenol A, phenylphenol, resorcinol, and naphthol., although two or more kinds can use it, being able to be independent or mixing. It is not limited to these.

[0147]As aldehyde, for example Formaldehyde, paraformaldehyde, Acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, phenylacetaldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, O-hydroxybenzaldehyde, m-hydroxybenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitrobenzaldehyde, m-nitrobenzaldehyde, p-nitrobenzaldehyde, o-methylbenzaldehyde, m-methylbenzaldehyde, Although p-methylbenzaldehyde, p-ethylbenzaldehyde, p-n-butylbenzaldehyde, furfural, chloroacetaldehyde, and these acetal objects, for example, a chloroacetaldehyde diethyl acetal etc., can be used, In these, it is preferred to use formaldehyde. Such aldehyde is independent, or they are combined two or more kinds and used. As an acid catalyst, chloride, sulfuric acid, formic acid, acetic acid, oxalic acid, etc. can be used.

[0148]In this way, as for weight average molecular weight of obtained novolak resin, it is preferred that it is the range of 1000-30000. By less than 1000, if film decrease after development of an unexposed part exceeds 30000 greatly, developing velocity will become small. Ranges especially of a suitable thing are 2000-20000. weight average molecular weight of said polyhydroxy styrene other than novolak resin and its derivative, and a copolymer — 2000 or more — desirable — 5000-200000 — it is 10000-100000 more preferably. From a viewpoint of raising the heat resistance of a resist film, 25000 or more are preferred. Here, weight average molecular weight has a polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined. Two or more kinds may use these alkalis soluble resin in this invention, mixing. As an addition in a constituent of these alkalis soluble resin in this invention, it is 5 to 30 % of the weight preferably.

[0149]With a compound which generates acid by the exposure of active radiation (an electron beam, X-rays, or EUV) as an acid generator (b) used by this invention, even a compound which generates acid should just have a resist film containing an acid generator (b) by receiving an exposure of active radiation. That is, even if it is a compound which an acid generator receives an exposure directly and generates acid, it may be a compound which a secondary electron is emitted by exposure from constituents, such as resin, and generates acid by that cause. As such a compound used by this invention, A photoinitiator of optical cationic polymerization, a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, a publicly known light (400-200-nm ultraviolet rays and a far ultraviolet ray — preferably especially) currently used for optical alterant or micro resist It can be used out of compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, and those mixtures, choosing suitably.

[0150]For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as

sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, A compound which is represented by an organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, an acid generator that has o-nitrobenzyl type protective group, imino sulfonate, etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, and a disulfon compound can be mentioned.

[0151] A basis which generates these acid, or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer can be used.

[0152] Furthermore, V.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980), A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971), D.H.R. A compound which generates acid by light of a statement can also be used for Barton et al, *J.Chem.Soc.*, (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0153] In this invention, a compound which generates sulfonic acid is preferably used as an acid generator (b) by exposure of active radiation shown by above-mentioned general formula (A-1) - (A-7). Hereafter, a compound shown by general formula (A-1) - (A-7) is explained in detail.

. It can set to acid generator aforementioned general formula (A-1) - (A-3) shown by general formula (A-1) - (A-3). As an alkyl group of $R_1 - R_3$ and $R_7 - R_{10}$, a thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group which may have a substituent is mentioned. As a cycloalkyl group, a thing of 3-8 carbon numbers like a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl group which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group is mentioned. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. A thing of 6-14 carbon numbers which may have a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl group, and a substituent like a naphthyl group as an aryl group is mentioned.

[0154] An alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), an aryl group of 6-10 carbon numbers, an alkenyl group of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as a substituent. Sulfonium and an iodonium compound which are expressed with general formula (A-1) - (A-3) used by this invention, Eight or more carbon numbers branched state or annular as the opposite anion and X⁻, [whether it has ten or more an alkyl group or at least one or more alkoxy groups preferably and] .

[whether it has straight chain shape, an alkyl group of 4-7 branched state or annular carbon numbers, or at least two or more alkoxy groups, and] . [whether it has straight chain shape, an alkyl group of 1-3 branched state carbon numbers, or at least three alkoxy groups, and] It has an anion of benzenesulfonic acid which has 1-5 halogen atoms, or has straight chain shape and an ester group of 1-10 branched state or annular carbon numbers, naphthalene sulfonic acid, or anthracene sulfonic acid. The diffusibility of acid (benzenesulfonic acid which has the above-mentioned group, naphthalene sulfonic acid, or anthracene sulfonic acid) which acts as an exposure late-coming student by this becomes small, and the solvent solubility of this sulfonium and an iodonium compound improves. From a viewpoint of reducing diffusibility especially, a branched state or annular alkyl group or the alkoxy group is more preferred than an alkyl group or an alkoxy group of straight chain shape as the above-mentioned group. When the number of the above-mentioned groups is one, a difference in straight chain shape, branched state, or annular diffusibility becomes more remarkable.

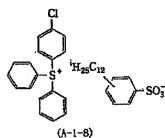
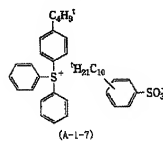
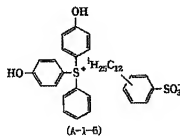
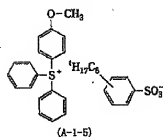
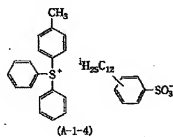
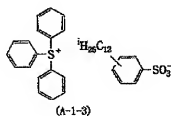
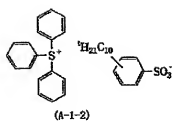
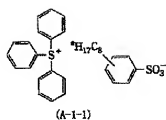
[0155] Eight or more carbon numbers, a desirable octyl group branched state or annular as an alkyl group of 8–20 carbon numbers, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, a tridecyl group, a tetradecyl group, an octadecyl group, etc. are mentioned. Eight or more carbon numbers, a desirable octyloxy group branched state or annular as an alkoxy group of 8–20 carbon numbers, a nonyloxy group, a decyloxy group, an undecyloxy group, a dodecyloxy group, a tridecyloxy group, a tetradecyloxy group, an octadecyloxy group, etc. are mentioned. As an alkyl group of 4–7 carbon numbers, straight chain shape, a branched state or annular butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, etc. are mentioned. As an alkoxy group of 4–7 carbon numbers, straight chain shape, a branched state or annular butoxy group, a pentyloxy group, a hexyloxy group, a heptyloxy group, etc. are mentioned. As an alkyl group of 1–3 carbon numbers, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and an isopropyl group are mentioned. As an alkoxy group of 1–3 carbon numbers, a methoxy group, an ethoxy group, n-propoxy group, and an isopropoxy group are mentioned. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned, and it is a fluorine atom preferably. As ester of straight chain shape and 1–10 branched state or annular carbon numbers, A methyl ester group, an ethyl ester group, n-propyl ester group, i-propyl ester group, n-butylester group, i-butylester group, t-butylester group, n-hexyl ester group, i-hexyl ester group, t-hexyl ester group, n-heptyl ester group, i-heptyl ester group, t-heptyl ester group, n-octyl ester group, i-octyl ester group, t-octyl ester, n-nonyl ester group, i-nonyl ester group, t-nonyl ester group, n-deca nil ester group, i-deca nil ester group, t-deca nil ester, A cyclo propyl ester group, a cyclo butylester group, a cyclopentyl ester group, a cyclohexyl ester group, a cycloheptyl ester group, a cyclooctyl ester group, a cyclononyl ester group, a cyclodeca nil ester group, etc. are mentioned.

[0156] To aromatic sulfonic acid expressed with X^- . In addition to the above-mentioned specific substituent, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), an aryl group of 6–10 carbon numbers, a cyano group, a sulfide group, a hydroxy group, a carboxy group, a nitro group, etc. may be contained as a substituent.

[0157] Although example [of these compounds] (A-1-1) – (A-1-66) – (A-2-1) (A-2-59) – (A-3-1) (A-3-35) are shown below, it is not limited to this.

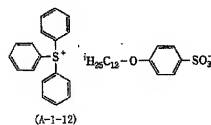
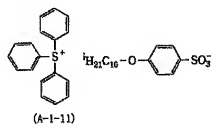
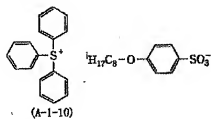
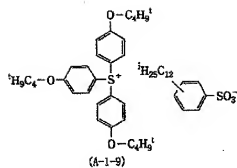
[0158]

[Formula 68]



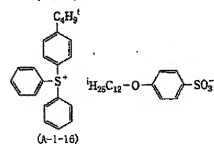
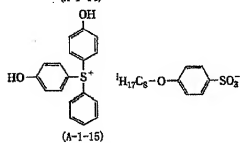
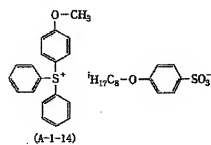
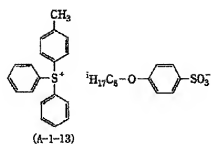
[0159]

[Formula 69]



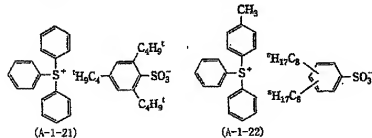
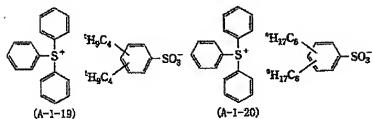
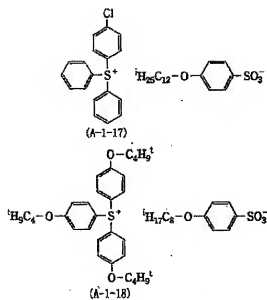
[0160]

[Formula 70]



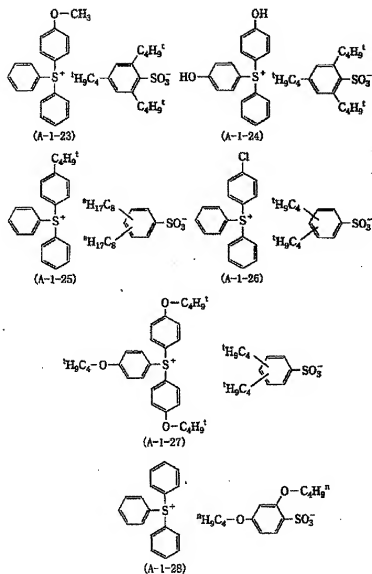
[0161]

[Formula 71]



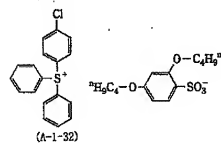
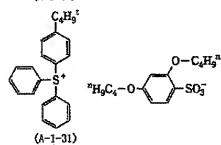
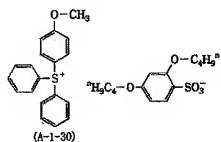
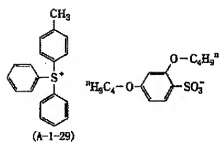
[0162]

[Formula 72]



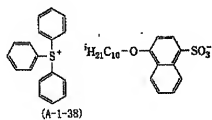
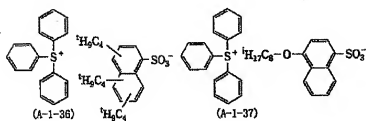
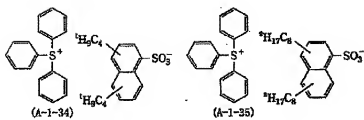
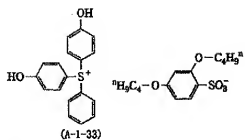
[0163]

[Formula 73]



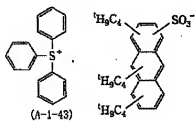
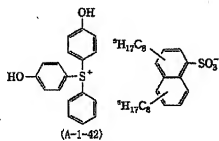
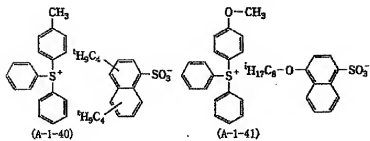
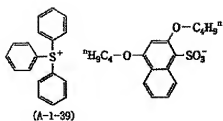
[0164]

[Formula 74]



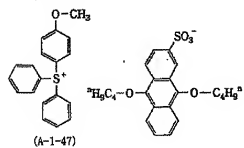
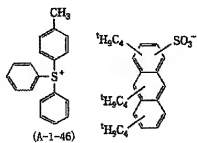
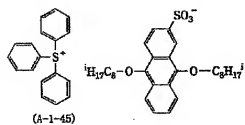
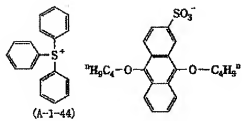
[0165]

[Formula 75]



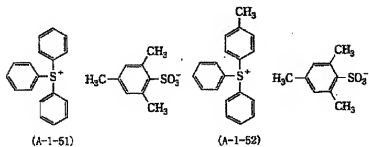
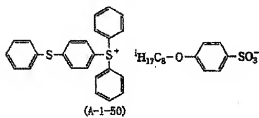
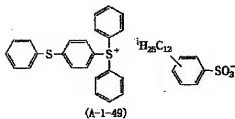
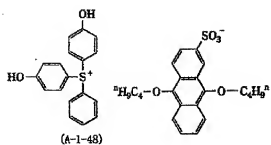
[0166]

[Formula 76]



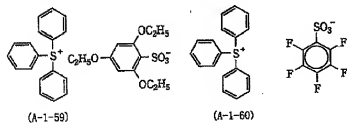
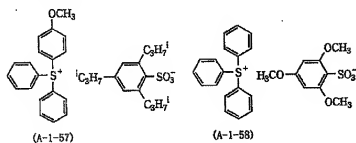
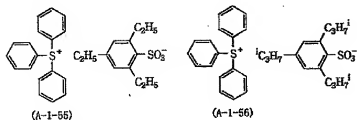
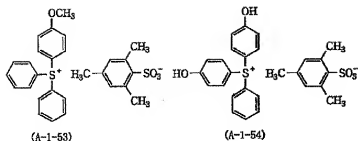
[0167]

[Formula 77]



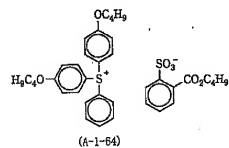
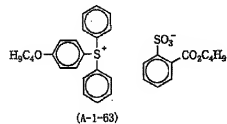
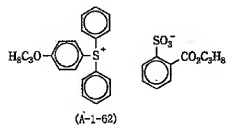
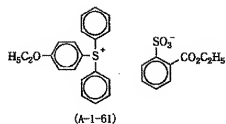
[0168]

[Formula 78]



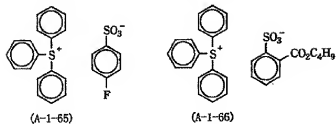
[0169]

[Formula 79]



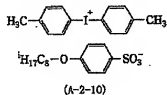
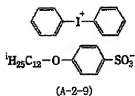
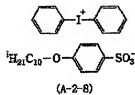
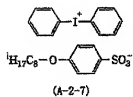
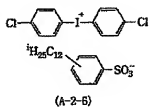
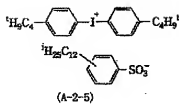
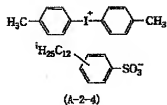
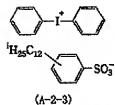
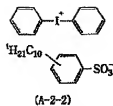
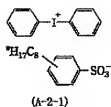
[0170]

[Formula 80]



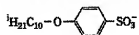
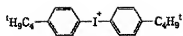
[0171]

[Formula 81]

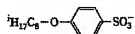
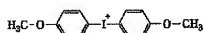


[0172]

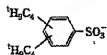
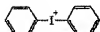
[Formula 82]



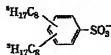
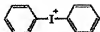
(A-2-11)



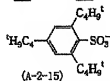
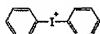
(A-2-12)



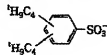
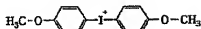
(A-2-13)



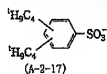
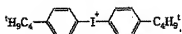
(A-2-14)



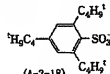
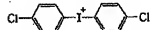
(A-2-15)



(A-2-16)



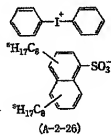
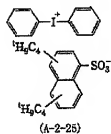
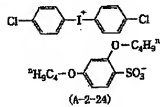
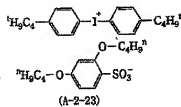
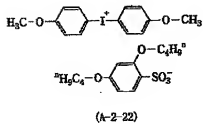
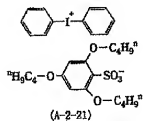
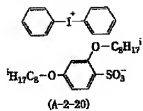
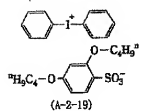
(A-2-17)



(A-2-18)

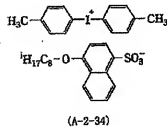
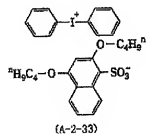
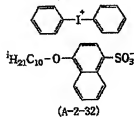
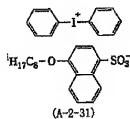
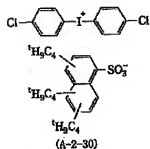
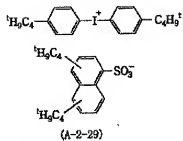
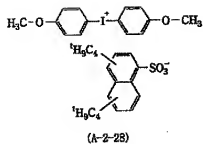
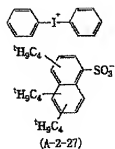
[0173]

[Formula 83]



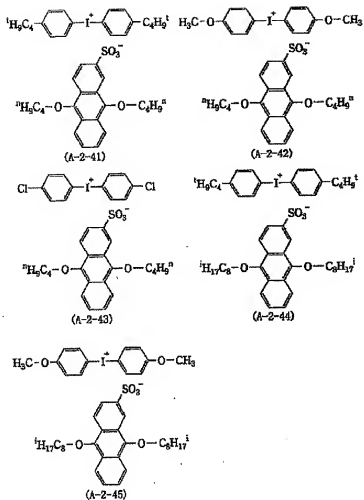
[0174]

[Formula 84]



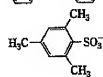
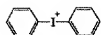
[0175]

[Formula 85]

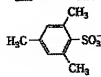
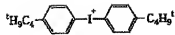


[0177]

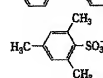
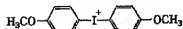
[Formula 87]



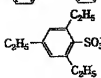
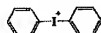
(A-2-46)



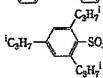
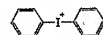
(A-2-47)



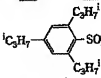
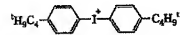
(A-2-48)



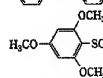
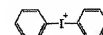
(A-2-49)



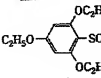
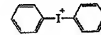
(A-2-50)



(A-2-51)



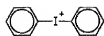
(A-2-52)



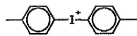
(A-2-53)

[0178]

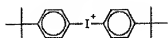
[Formula 88]



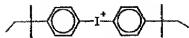
(A-2-54)



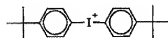
(A-2-55)



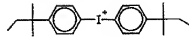
(A-2-56)



(A-2-57)



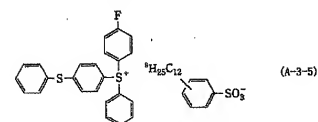
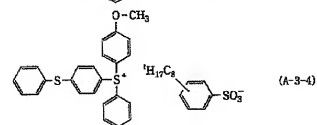
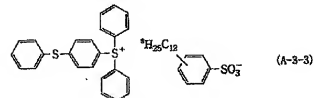
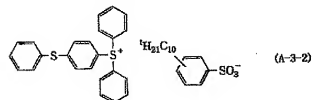
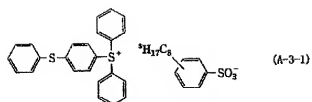
(A-2-58)



(A-2-59)

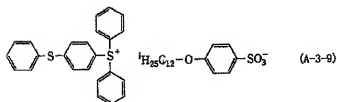
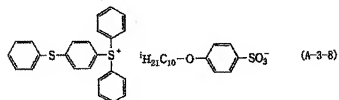
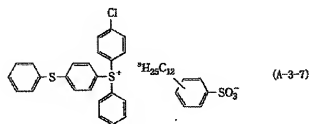
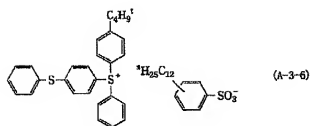
[0179]

[Formula 89]



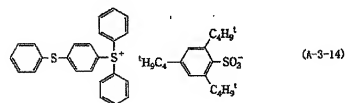
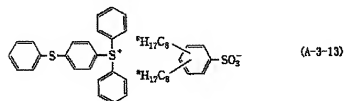
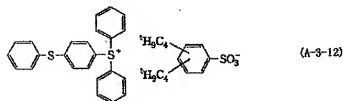
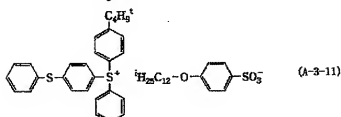
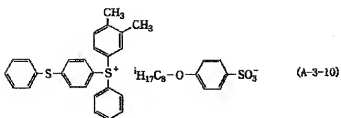
[0180]

[Formula 90]



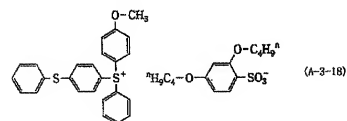
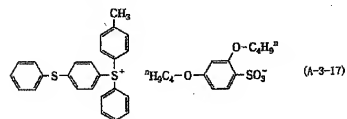
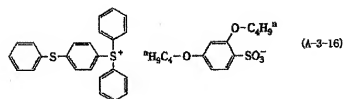
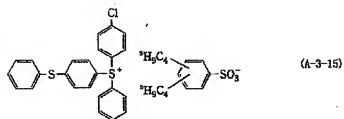
[0181]

[Formula 91]



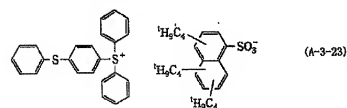
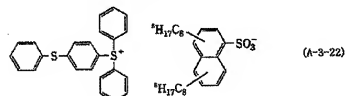
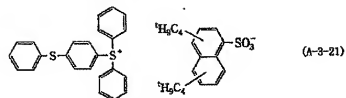
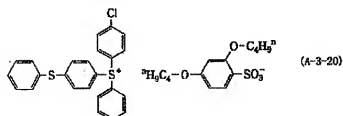
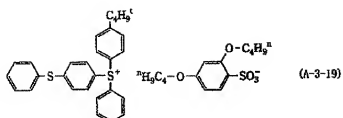
[0182]

[Formula 92]



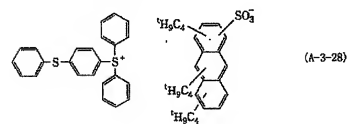
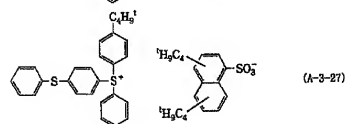
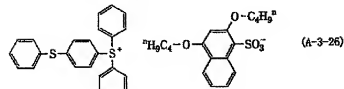
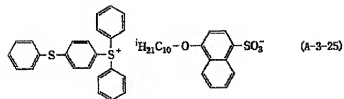
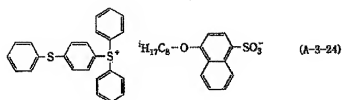
[0183]

[Formula 93]



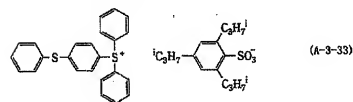
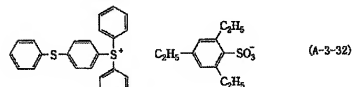
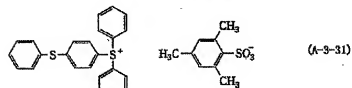
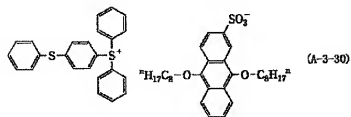
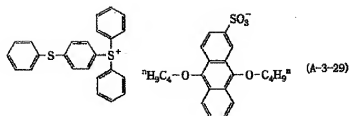
[0184]

[Formula 94]



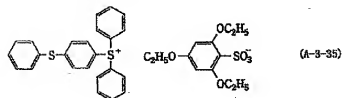
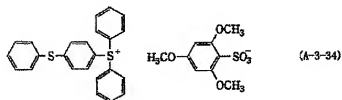
[0185]

[Formula 95]



[0186]

[Formula 96]



[0187]As for n, a straight chain and s show among an example that the 3rd class and i of the 2nd class and

t are branching. The compound expressed with general formula (A-1) - (A-3), For example, a corresponding Cl^- salt (compound which replaced a general formula (A-1) - (A-3) X^- by Cl^-), The compound expressed with $\text{X}^- \text{Y}^+$ (X^- is synonymous with a general formula (A-1) - (A-3) a case, and) Y^+ shows cations, such as H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , and $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. It is compoundable by carrying out salt exchange in solution.

[0188]In a general formula (A-4), an acid generator general formula (A-4) shown by (A-5), and (A-5), An alkyl group in R_{11} - R_{13} , R_{14} - R_{16} , a cycloalkyl group, an alkoxy group, and the halogen atom can mention a thing of said R^1 - R^5 , and same thing as an example. R_6 and X^- are synonymous with the above.

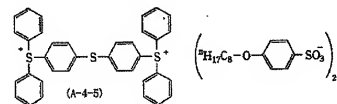
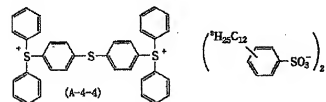
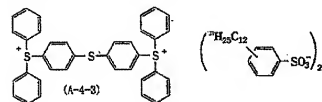
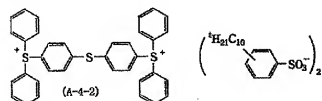
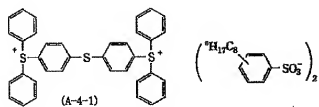
[0189]When l, m, and n are 2 or 3 respectively, a ring which consists of each 5-8 elements in 2 or three R_{11} - R_{13} or R_{14} - R_{16} which two pieces combine with each other and contain a ring, heterocycle, or an aromatic ring may be formed.

[0190]Although an example (A-4-1) of a compound expressed with a general formula (A-4) below - (A-4-28) example (A-5-1) - (A-5-30) of a compound expressed with a general formula (A-5) are shown, it is not limited to this.

[0191]

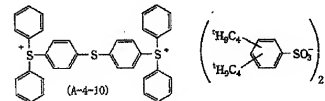
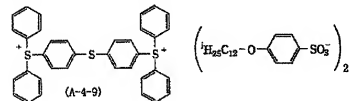
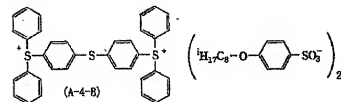
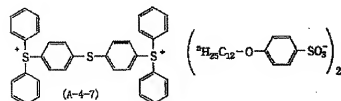
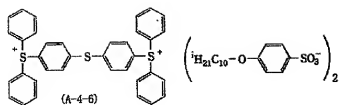
[Formula 97]

11



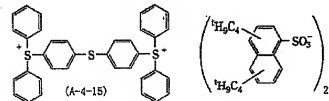
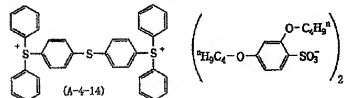
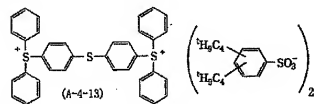
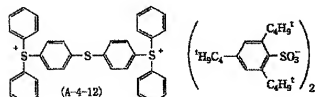
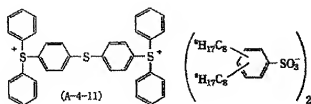
[0192]

[Formula 98]



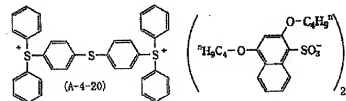
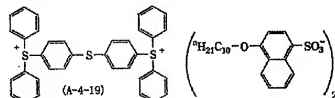
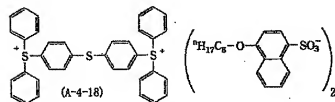
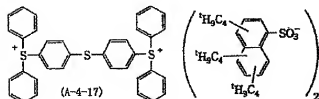
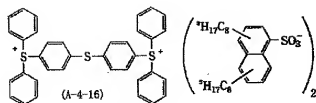
[0193]

[Formula 99]



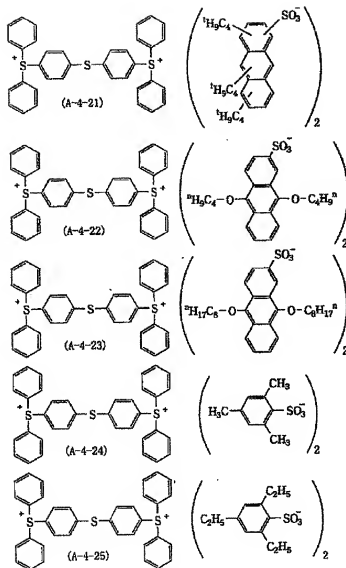
[0194]

[Formula 100]



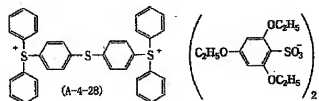
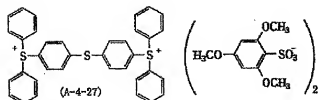
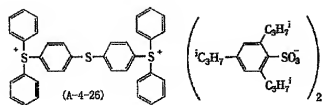
[0195]

[Formula 101]



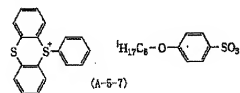
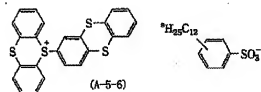
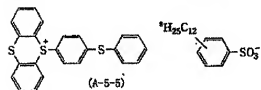
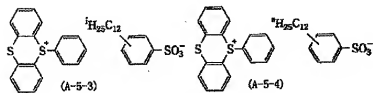
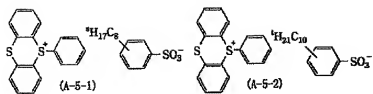
[0196]

[Formula 102]



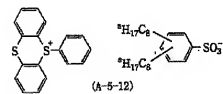
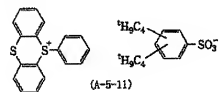
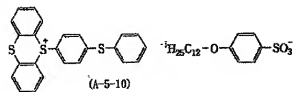
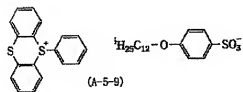
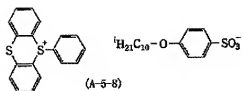
[0197]

[Formula 103]



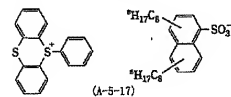
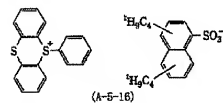
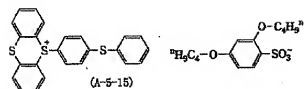
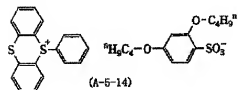
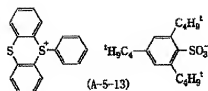
[0198]

[Formula 104]



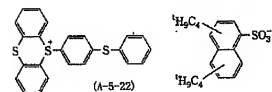
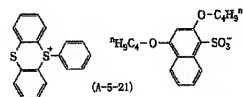
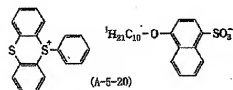
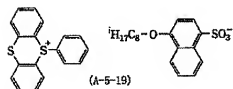
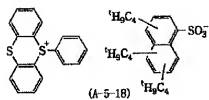
[0199]

[Formula 105]



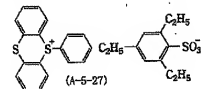
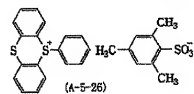
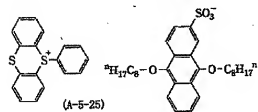
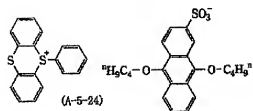
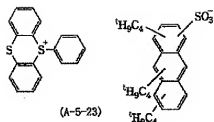
[0200]

[Formula 106]



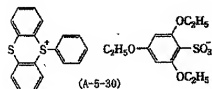
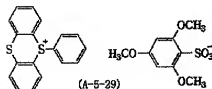
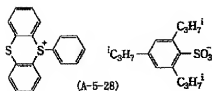
[0201]

[Formula 107]



[0202]

[Formula 108]



[0203]As for n, a straight chain and s show among an example that the 3rd class and i of the 2nd class and t are branching. A general formula (A-4) and the compound expressed with (A-5). For example, a corresponding Cl⁻ salt (a general formula (A-4), the compound which replaced X⁻ by Cl⁻ by (A-5)), the compound (X⁻ — a general formula (A-4).) expressed with X⁻Y⁺. The case of (A-5), homonymy, and Y⁺ show cations, such as H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, and N(CH₃)₄⁺. It is compoundable by carrying out salt exchange in solution.

[0204]The straight chain of Y in the acid generator aforementioned general formula (A-6) expressed with a general formula (A-6) and R₃₁ — R₅₁. As branching and an annular alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, Annular alkyl groups, such as the straight chain of 1-20 carbon numbers or branched alkyl group and cyclopropyl group like n-butyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a hexyl group, and an octyl group, a cyclopentyl group, or a cyclohexyl group, are mentioned. As a desirable substituent of an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms, etc. are mentioned.

[0205]An aralkyl group of 7-12 carbon numbers like benzyl or a phenethyl group as an aralkyl group of Y is mentioned. As a desirable substituent of an aralkyl group, a lower alkoxy group of a low-grade alkyl group of the carbon numbers 1-4 and the carbon numbers 1-4, a nitro group, an acetamino group, a halogen atom, etc. are mentioned.

[0206]As an alkoxy group of R₃₁ — R₅₁, a methoxy group, An ethoxy basis, a propoxy group, an isopropoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, An alkoxy group which has substituents, such as an alkoxy group of 1-20 carbon numbers like a sec-butoxy group, t-butoxy group, an octyloxy group, and a dodecyloxy group or an ethoxyethoxy basis, is mentioned. An acetyl group, a propionyl group, benzoyl, etc. are mentioned as an acyl group. As an acylamino group, an acetamino group, a propionylamino group, a benzoylamino group, etc. are mentioned. A benzenesulfonyl amino group which is not replaced [substitution like sulfonylamino groups of 1-4 carbon numbers, such as a methanesulfonylamino group and an ethane sulfonylamino group, and p-toluenesulfonyl amino group as a sulfonylamino group or] is raised. As an aryl group, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As an alkoxycarbonyl group, an alkoxycarbonyl group of

2–20 carbon numbers, such as a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, an ethoxyethoxycarbonyl group, an octyloxy carbonyl group, and a dodecyloxy carbonyl group, is raised.

[0207] An acyloxy group of 2–20 carbon numbers like an acetoxy group, a propanoyloxy group, an octanoyloxy group, and a benzoyloxy group as an acyloxy group is raised. As an aralkyl group, an aralkyl group of 7–15 carbon numbers of substitution or a non-substituted benzyl group, substitution, or an unreplaced phenethyl group is raised. The same thing as what was raised above as a desirable substituent of an aralkyl group is raised.

[0208] In $R_{31} - R_{51}$, $R_{31} - R_{35}$, $R_{36} - R_{42}$ and $R_{43} - R_{51}$ form five to 8 membered-ring which two of each groups join together and consists of carbon and/or a hetero atom, and their potato is good. As such five to 8 membered-ring, cyclohexane, pyridine, a franc, or pyrrolidine is raised, for example. X and Y may combine with residue of another imide sulfonate compound, and may form a dimer and a trimer. As another imide sulfonate, it is a compound expressed with a general formula (A-6), and what became a univalent basis of X or Y by the way is raised.

[0209] As an alkylene group of X, an annular alkylene group of a monocycle which may contain a straight chain, an alkylene group of 1–10 carbon numbers of branching, or a hetero atom, or many rings is mentioned. As a straight chain or an alkylene group of branching, a methylene group, ethylene, a propylene group, or an octylene group is raised. As a desirable substituent of an alkylene group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. An alkoxy group, an acyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group quoted here are synonymous with a thing quoted by $R_{31} - R_{51}$. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned.

[0210] As an annular alkylene group, they are a monocycle cyclo alkylene group of 4–8 carbon numbers of a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, etc., and 7-oxabicyclo. [2.2.1] A polycyclic cyclo alkylene group of 5–15 carbon numbers of a heptylene group etc. is mentioned, and as a desirable substituent of a cyclo alkylene group, An alkyl group of 1–4 carbon numbers, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. An alkoxy group, an acyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group quoted here are synonymous with a thing quoted by $R_{31} - R_{51}$. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned.

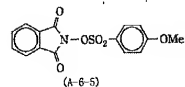
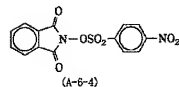
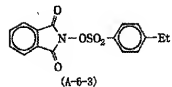
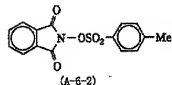
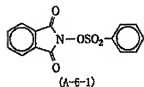
[0211] A phenylene group, a naphthylene group, etc. are mentioned as an allylene group. As a desirable substituent of an allylene group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. An alkyl group quoted here, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, and an alkoxycarbonyl group are synonymous with a thing quoted by $R_{31} - R_{51}$. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned.

[0212] As an alkenylene group, an alkenylene group of 2–4 carbon numbers is raised. An ethenylene group, a butenylene group, etc. are mentioned and as a desirable substituent of an alkenylene group For example, an

alkyl group, A cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. An alkyl group quoted here, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are synonymous with a thing quoted by $R_{31} - R_{51}$. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned. As an annular alkenylene group, they are a monocycle cyclo alkenylene group of 4-8 carbon numbers of a cyclopentenylene group, a cyclohexenylene group, etc., and 7-oxabicyclo. [2.2.1]A polycyclic cyclo alkenylene group of 5-15 carbon numbers of a heptenylene group, a NORUBORUNENIREN group, etc. is mentioned. A substituent which a tolylene group, a xylylene group, etc. were mentioned and was mentioned by an allylene group as the substituent as an aralkylene group can be raised. Although example (A-6-1) - (A-6-49) of a compound expressed with these general formulas (A-6) below is shown, it is not limited to this.

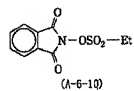
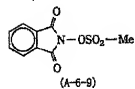
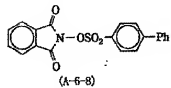
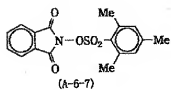
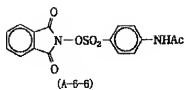
[0213]

[Formula 109]



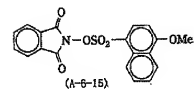
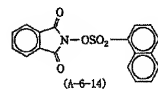
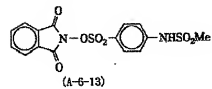
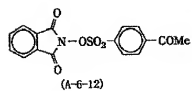
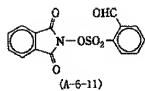
[0214]

[Formula 110]



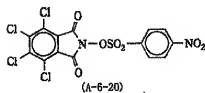
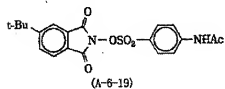
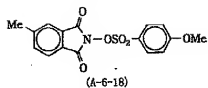
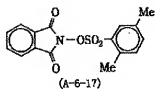
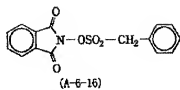
[0215]

[Formula 111]



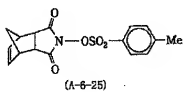
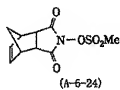
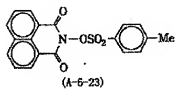
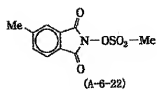
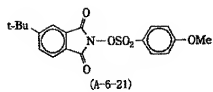
[0216]

[Formula 112]



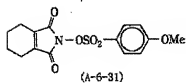
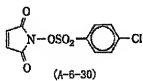
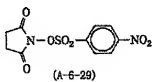
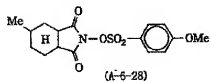
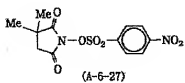
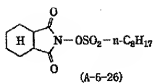
[0217]

[Formula 113]



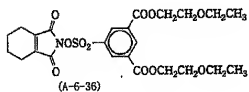
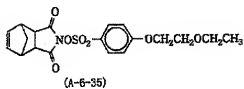
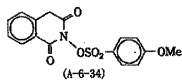
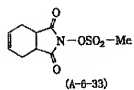
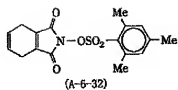
[0218]

[Formula 114]



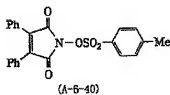
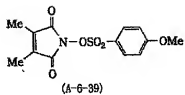
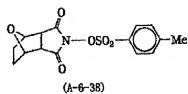
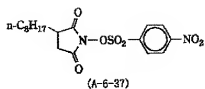
[0219]

[Formula 115]



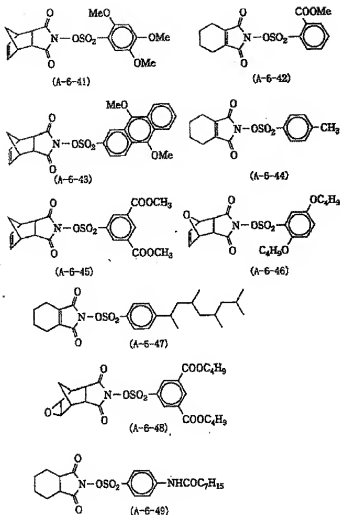
[0220]

[Formula 116]



[0221]

[Formula 117]



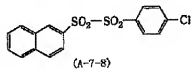
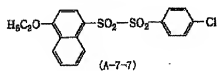
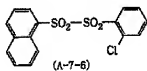
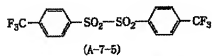
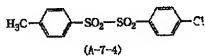
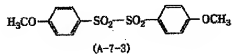
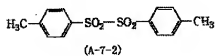
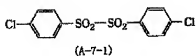
[0222] The compound expressed with a general formula (A-6) G.F. Jaubert work, Ber. .. Work, such as the method of 28,360 (1895), and D.E. Ames, J. Chem. Soc. .. Work, such as the method of 3518 (1955), or M.A. Stolberg, J. Am. Chem. Soc. .. In accordance with the method of 79-2615 (1957), etc., the N-hydroxy imide compound and sulfonic acid chloride which were compounded Under a basic condition, For example, work, such as L. Bauer, J. Org. Chem. .. It is possible to compound in accordance with the method of 24-1294 (1959).

[0223] Among the acid generator general formula (A-7) expressed with a general formula (A-7), Ar₁ and Ar₂ are the same or different, and show the aryl group which is not replaced [substitution or]. Here, as an aryl group, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As a substituent of an aryl group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. The alkyl group quoted here, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, the acylamino group, the sulfonylamino group, the aryl group, and the alkoxycarbonyl group are synonymous with the thing quoted by the above-mentioned R₃₁ - R₅₁. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms can be mentioned. Although compound (A-7-1) - (A-7-14) shown below as an example of an acid generator expressed with a general formula (A-7) is mentioned, it is not limited to

these.

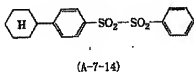
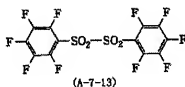
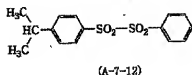
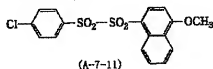
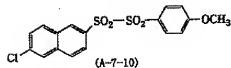
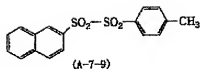
[0224]

[Formula 118]



[0225]

[Formula 119]



[0226] As composition of the acid generator expressed with the above-mentioned general formula (A-7), G. See . DENSA . junior . work "journal OBU ORUGA nick chemistry" (G. -- C. Denner and Jr. work.) "Journal of Organic Chemistry" 31, 3418-3419 (1966) The method of a statement, TE . Py . leech DOITCHI work "journal OBUZA chemical SOSAIATI" (T. P. Hilditch work "Journal of the Chemical Society") 93, 1524-1527 (1908) The method of a statement, or the Ore . Hinds Belc work "BERIHTE DEADOI chain HEMISHIE gesellschaft" (O. Hinsberg work.) "Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" In accordance with the method of 49, 2593 - 2594 (1918) statement, etc., it is compoundable. Namely, the method of compounding from the sulfinic acid shown by a general formula (a) in sulfuric acid solution using cobalt sulfate, The method of compounding the sulfonic acid chloride shown by the sulfinic acid shown by a general formula (a) and a general formula (b), etc. are mentioned using ethyl xanthogenate under the method of compounding from the sulfonic acid chloride shown by a general formula (b), or a basic condition.

$\text{Ar}_1\text{-SO}_2\text{H}$ (a)

$\text{Ar}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$ (b)

(Here, Ar_1 and Ar_2 are the same meanings as what was defined by general formula (A-7).)

[0227] In this invention, an acid generator expressed with general formula (A-1) - (A-5) among acid generators expressed with above-mentioned general formula (A-1) - (A-7) is preferred, and it is an acid

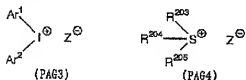
generator more preferably expressed with general formula (A-1) – (A-4). Thereby, resolution and sensitivity come to be further excellent. In this invention, as for a content in a constituent of an acid generator (compound preferably expressed with general formula (A-1) – (A-7)), 0.1 to 25 % of the weight is preferred to solid content of all the constituents, and it is 2 to 10 % of the weight still more preferably one to 15% of the weight more preferably.

[0228]It has a preferred acid generator (b) that it is also the compound a which generates fluoride content sulfonic acid by the exposure of active radiation.

[0229][a]As the compound a, iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3) or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4) can be mentioned, for example.

[0230]

[Formula 120]



[0231]Ar¹ and Ar² show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R²⁰³, R²⁰⁴, and R²⁰⁵ show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently. Z⁻ shows the sulfonate anion which has at least one fluorine atom. Two and Ar¹ of R²⁰³, R²⁰⁴, and the R²⁰⁵, and Ar² may be combined via each single bond or substituent.

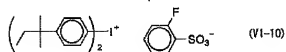
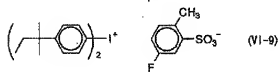
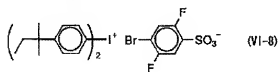
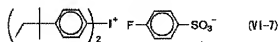
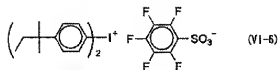
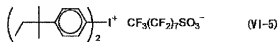
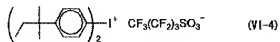
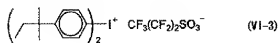
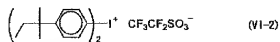
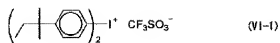
[0232]It is an alkyl group of the carbon numbers 1-8 preferably [it is desirable and / as the aryl group of the carbon numbers 6-14, and an alkyl group] as an aryl group as Ar¹, Ar², R²⁰³, R²⁰⁴, and R²⁰⁵. As a desirable substituent, to an aryl group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-8, The alkyl group of the carbon numbers 1-8, the alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2-9, The alkyl carbonylamino group of the carbon numbers 2-9, a nitro group, a carboxyl group, It is a hydroxy group, a halogen atom, and a phenylthio group, and the alkoxy group of the carbon numbers 1-8, the aryl group of the carbon numbers 5-14, the arylcarbonyl group of the carbon numbers 6-15, a carboxyl group, and a halogen atom can be mentioned to an alkyl group.

[0233]As a sulfonate anion of Z⁻, aliphatic hydrocarbon of the carbon numbers 1-20 and aromatic hydrocarbon of the carbon numbers 5-20 which have at least one fluorine atom can be mentioned preferably. These may have a substituent and as a substituent, For example, an alkoxy group in which the carbon numbers 1-10 may be carrying out fluoride substitution, an alkoxycarbonyl group in which the carbon numbers 2-11 may be carrying out fluoride substitution, a phenylamino group, a phenylcarbonyl group, a halogen atom, and a hydroxyl group can be mentioned. To aromatic hydrocarbon, an alkyl group of the carbon numbers 1-15 can be mentioned further.

[0234]Although an example is given to below, it is not limited to these.

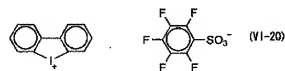
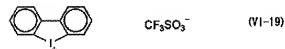
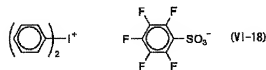
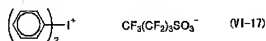
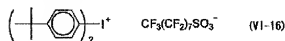
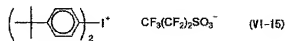
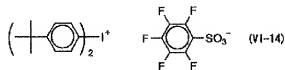
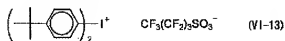
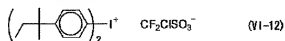
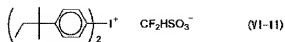
[0235]

[Formula 121]



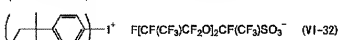
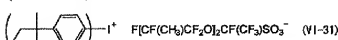
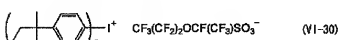
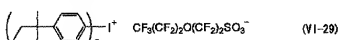
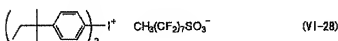
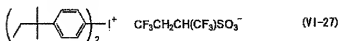
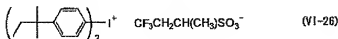
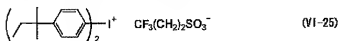
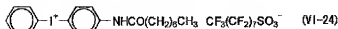
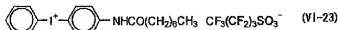
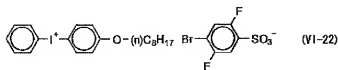
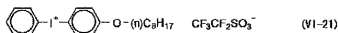
[0236]

[Formula 122]



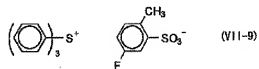
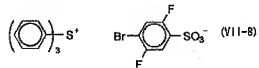
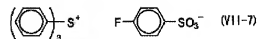
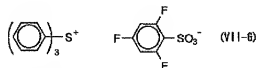
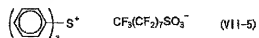
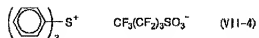
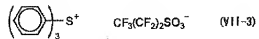
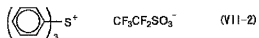
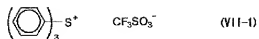
[0237]

[Formula 123]



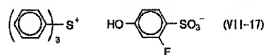
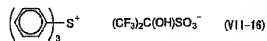
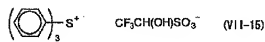
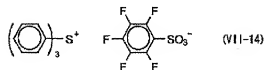
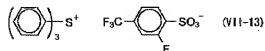
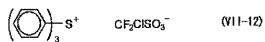
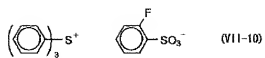
[0238]

[Formula 124]



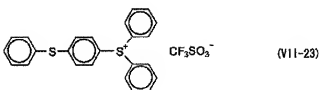
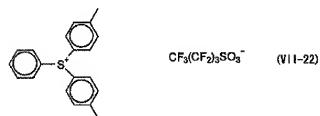
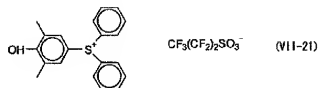
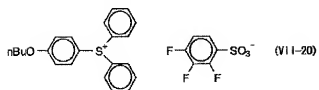
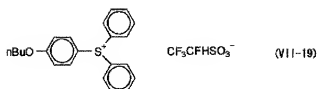
[0239]

[Formula 125]



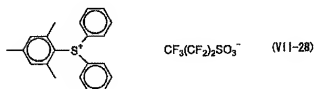
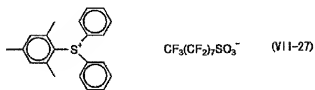
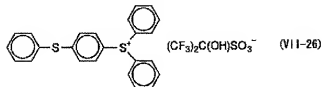
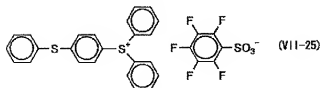
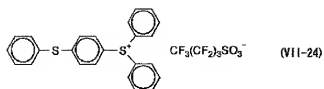
[0240]

[Formula 126]



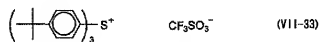
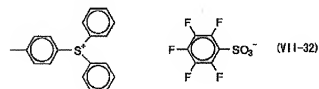
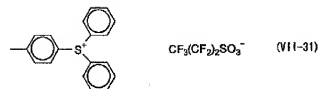
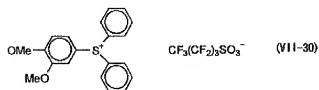
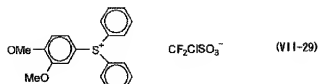
[0241]

[Formula 127]



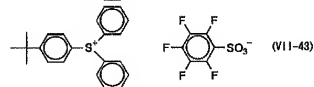
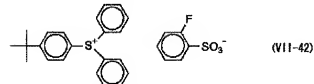
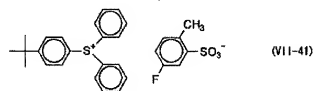
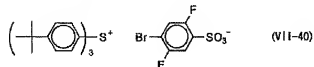
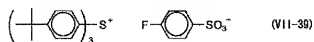
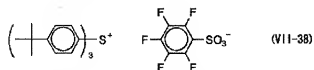
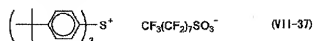
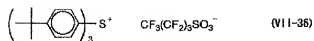
[0242]

[Formula 128]



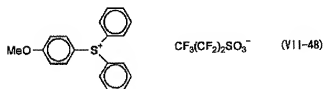
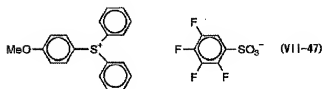
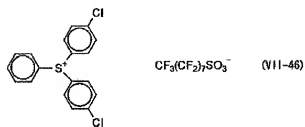
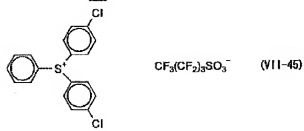
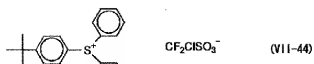
[0243]

[Formula 129]



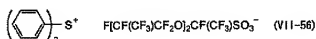
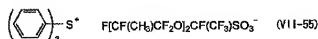
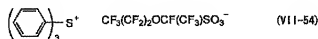
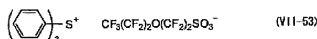
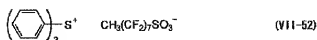
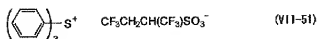
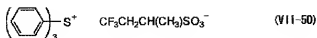
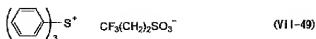
[0244]

[Formula 130]



[0245]

[Formula 131]



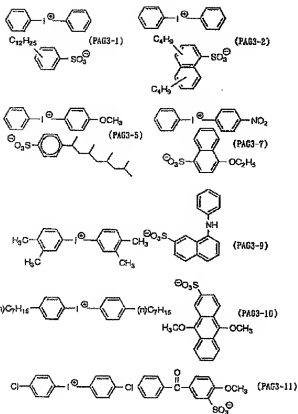
[0246] When using the compound a, the thing of the compound which generates the sulfonic acid which does not contain a fluorine atom by the exposure of active radiation, or the compound which generates carboxylic acid by the exposure of active radiation for which either is used together at least is preferred.

[0247] [b] Using together with the compound a as a compound (compound b) which generates the sulfonic acid which does not contain a fluorine atom by the exposure of desirable active radiation, For example, in a previous general formula (PAG3) and (PAG4), the iodonium salt and sulfonium salt which are the sulfonate anions in which Z⁻ does not have a fluorine atom can be mentioned.

[0248] Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

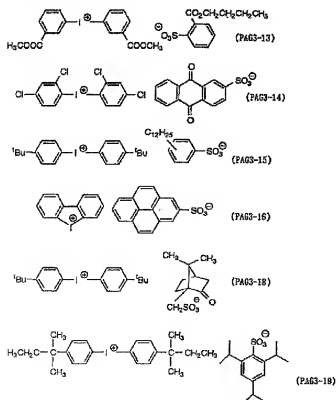
[0249]

[Formula 132]



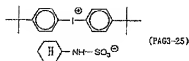
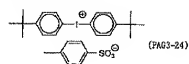
[0250]

[Formula 133]



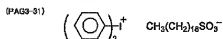
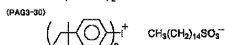
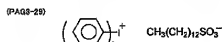
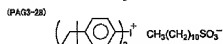
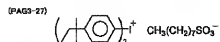
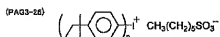
[0251]

[Formula 134]



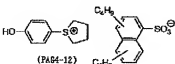
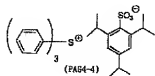
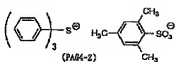
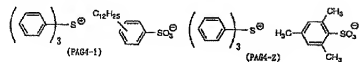
[0252]

[Formula 135]



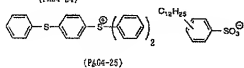
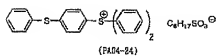
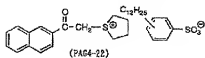
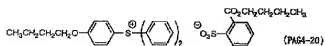
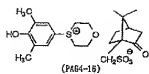
[0253]

[Formula 136]



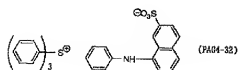
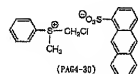
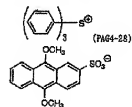
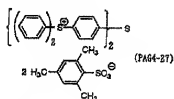
[0254]

[Formula 137]



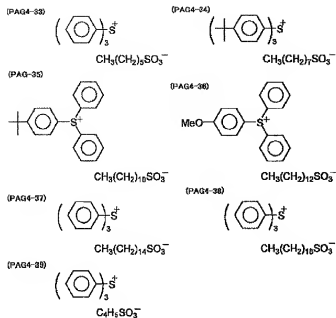
[0255]

[Formula 138]



[0256]

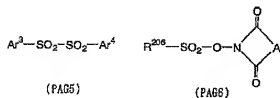
[Formula 139]



[0257] The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with a following general formula (PAG5) can be mentioned.

[0258]

[Formula 140]



[0259] Ar^3 and Ar^4 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R^{206} shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group.

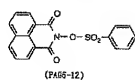
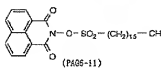
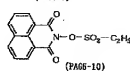
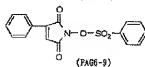
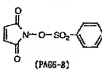
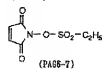
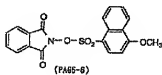
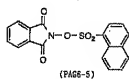
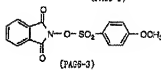
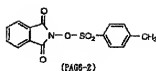
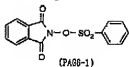
[0260] Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0261]

[Formula 141]

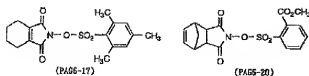
[0262]

[Formula 142]



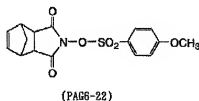
[0263]

[Formula 143]



[0264]

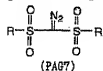
[Formula 144]



[0265] The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG7) can be mentioned.

[0266]

[Formula 145]

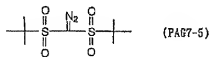
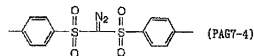
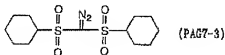
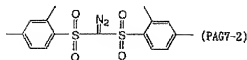
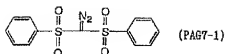


[0267] R expresses among a formula a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be replaced.

[0268] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0269]

[Formula 146]



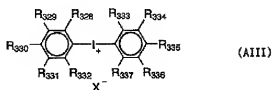
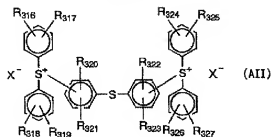
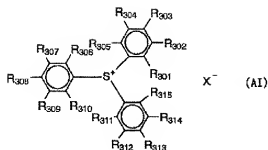
[0270]Above[a]It reaches. The compound explained by [b] can make aromatic compounds able to react using a periodate, and can compound obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to corresponding sulfonic acid. A phenylsulfoxide which is not replaced [aryl Grignard reagents, such as aryl magnesiumbromide, substitution, or] is made to react, and obtained triarylsulfonium halide can be compounded by a method of carrying out salt exchange with corresponding sulfonic acid. A phenylsulfoxide which is not replaced [substitution or] and corresponding aromatic compounds using acid catalysts, such as methanesulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminium chloride, condensation, A method and diaryliodonium salt which carry out salt exchange, and a diaryl sulfide are compoundable by condensation, a method of carrying out salt exchange, etc. using a catalyst of copper acetate etc. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using a method of using silver reagents, such as silver oxide, and changing into a sulfonate, or ion-exchange resin. Sulfonic acid or a sulfonate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial sulfonic acid halide, etc., using a commercial thing.

[0271]The compound d which generates the compound c and fluoride content carboxylic acid which generate fluoride non-containing carboxylic acid as a compound which generates carboxylic acid by the exposure of active radiation with preferred using together with the compound a can be mentioned.

[0272][c]As the compound c which generates fluoride non-containing carboxylic acid by the exposure of active radiation with preferred using together with the compound a, a compound shown by a following general formula (A.I. Artificial Intelligence) - (AV) can be mentioned, for example.

[0273]

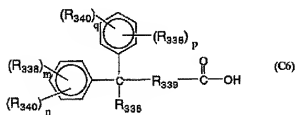
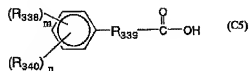
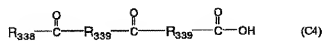
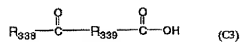
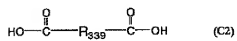
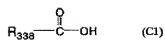
[Formula 147]



[0274] In the above-mentioned formula, $R_{301} - R_{337}$ express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or a $-S-R_0$ group independently respectively. R_0 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group. R_a and R_b express the alkyl group and alkoxy group which may have a hydrogen atom, a nitro group, a halogen atom, and a substituent independently respectively. R_c and R_d express the alkyl group or aryl group which may have a halogen atom and a substituent independently respectively. R_c and R_d may join together and cyclic hydrocarbon (the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in endocyclic [of these]) of an aromatic ring, a monocycle, or many rings may be formed. Y_1 and Y_2 may express a carbon atom and a single bond or a double bond may be sufficient as Y_1-Y_2 combination. The above-mentioned X^- expresses that from which the carboxylic acid compound shown with a following formula became an anion. X_1 and X_2 express that from which the carboxylic acid compound shown with a following formula became an ester group by a part for a carboxyl base independently respectively.

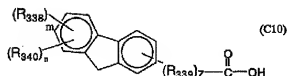
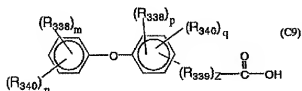
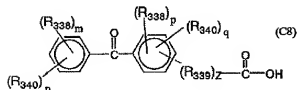
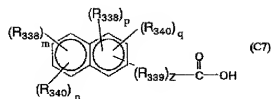
[0275]

[Formula 148]



[0276]

[Formula 149]



[0277] The inside of the above-mentioned formula and R_{338} are the straight chain shape of the carbon numbers 1-30, and a branched state or annular alkyl group (here). Even if the oxygen atom and the nitrogen atom are included in the chain of an alkyl group, the good straight chain shape of the carbon numbers 1-20. A branched state or annular alkenyl group, the straight chain shape of the carbon numbers 1-20, a branched state or annular alkynyl group, The straight chain shape of the carbon numbers 1-20, a branched state or annular alkoxyl group, the basis by which at least some hydrogen atoms of said alkyl group were replaced with the halogen atom and/or the hydroxyl group, At least some hydrogen atoms of said alkenyl group show the substitution or the unsubstituted aryl group of the basis replaced with the halogen atom and/or the hydroxyl group, or the carbon numbers 6-20. Here, as a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

[0278] R_{339} is a single bond or straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular alkylene group (here). Even if an oxygen atom and a nitrogen atom are included in a chain of an alkylene group, good straight chain shape of the carbon numbers 1-20, A branched state or annular alkenylene group, a basis by which at least some hydrogen atoms of said alkylene group were replaced with a halogen atom and/or a hydroxyl group, At least some hydrogen atoms of said alkenylene group show a basis replaced with a halogen atom, or an ARUKOKI alkylene group of the carbon numbers 2-20, and two or more R_{338} and R_{339} may be the same to mutual, or may differ from each other in it.

[0279] R_{340} shows a hydroxyl group or a halogen atom, may be the same to mutual, or may differ. [of two or

more R_{340}] Respectively, independently, m, n, p, and q are the integers of 0-3, and are $m+n \leq 5$ and $p+q \leq 5$, z is 0 or 1.

[0280]As a straight chain in R_{301} in said general formula (A.I. Artificial Intelligence) - (AV) - R_{337} , Ra, Rb, Rc, Rd, and R_{301} , and a branched alkyl group, A thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group which may have a substituent is mentioned. As an annular alkyl group, a thing of 3-8 carbon numbers like a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl group which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R_{301} - R_{337} , Ra, and Rb, a thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy group, a hydroxyethoxy group, a propoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group is mentioned. As a halogen atom of R_{301} - R_{337} , Ra, Rb, Rc, and Rd, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. A thing of 6-14 carbon numbers which may have a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl group, and a substituent like a naphthyl group as an aryl group of R_{301} , Rc, and Rd is mentioned. Preferably as these substituents An alkoxy group of 1-4 carbon numbers, A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), an aryl group of 6-10 carbon numbers, an alkenyl group of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned.

[0281]As cyclic hydrocarbon (an oxygen atom and a nitrogen atom may be included in endocyclic [of these]) of an aromatic ring and a monocycle which Rc and Rd combine and form, or many rings, benzene structure, naphthalene structure, cyclohexane structure, norbornene structure, oxabicyclo structure, etc. are mentioned.

[0282]Sulfonium and an iodonium compound which are expressed with a general formula (A.I. Artificial Intelligence) used by this invention - (AIII), As the X for anion $^-$, a carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds contains a thing used as an anion ($^-$) among carboxylic acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10). A compound expressed with general formula (AIV) used by this invention - (AV), A carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds contains a substituent used as an ester group (-COO-) as substituent X_1 and X_2 among carboxylic acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10).

[0283]As straight chain shape of the carbon numbers 1-30 in R_{338} , and a branched state or annular alkyl group (here, an oxygen atom and a nitrogen atom may be included in a chain of an alkyl group), Methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, dodecyl, 1-ethoxyethyl, adamantyl, etc. are mentioned. Ethenyl, propenyl, isopropenyl, a cyclohexene, etc. are mentioned as straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular alkenyl group. Acetylene, propenylene, etc. are mentioned as straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular alkynyl group. As straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular alkoxy group, methoxy and ethoxy ** propyloxy, butoxy, cyclohexyloxy, isobutoxy, dodecyloxy, etc. are mentioned. Phenyl, naphthyl, anthranil, etc. are mentioned as substitution or an unsubstituted aryl group of the carbon numbers 6-20. As a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

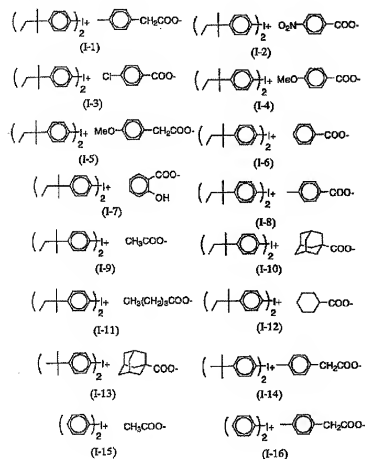
[0284]If it is considered as straight chain shape of the carbon numbers 1-20 in R_{339} , and a branched state or annular alkylene group (here, an oxygen atom and a nitrogen atom may be included in a chain of an alkylene

group), Methylene, ethylene, propylene, butylene, isobutylene, ethoxyethylene, cyclohexylene, etc. are mentioned. Vinylene, allylene, etc. are mentioned as straight chain shape of the carbon numbers 1-20, and a branched state or annular alkenylene group.

[0285] Although an example is shown, this invention is not limited to these.

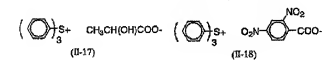
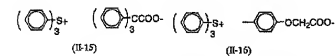
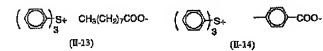
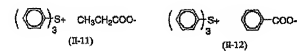
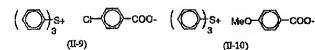
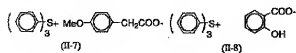
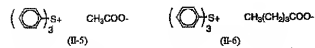
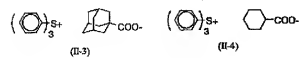
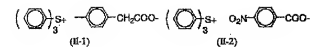
[0286]

[Formula 150]



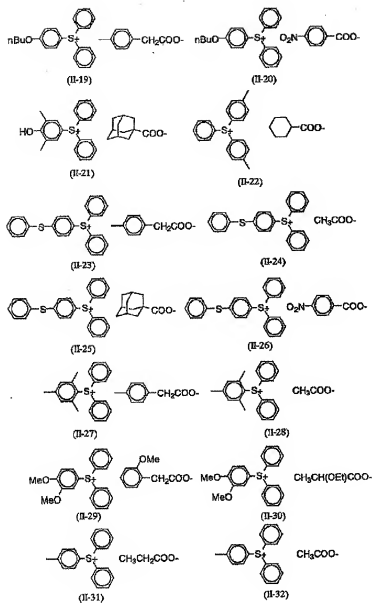
[0287]

[Formula 151]



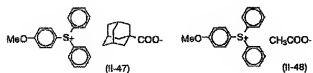
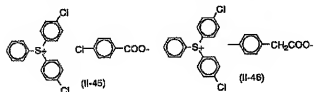
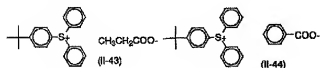
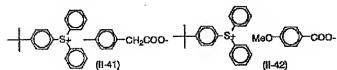
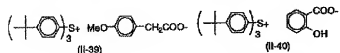
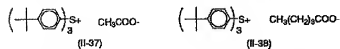
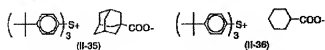
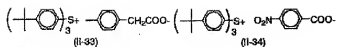
[0288]

[Formula 152]



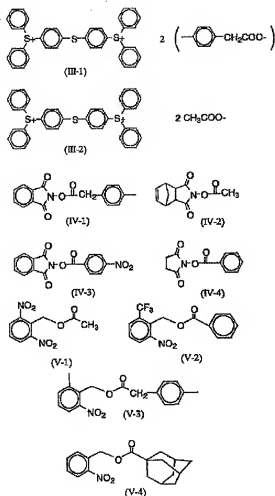
[0289]

[Formula 153]



[0290]

[Formula 154]



[0291] The compound expressed with the above-mentioned photo-oxide generating agent (A.I. Artificial Intelligence), i.e., a general formula, a general formula (AII), and a general formula (AIII), United States patent 3rd, 734, On the No. 928 specifications. The method of a statement, Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol.55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5. It is compoundable by exchanging counteranion for (1) and 2 (1978) using the method of a statement, etc. The compound expressed with a general formula (AIV) and a general formula (AV) makes a carboxylic acid chloride react to an N-hydroxy imide compound on basic conditions, or is obtained by making a carboxylic acid chloride react to nitrobenzyl alcohol under a basic condition.

[0292][d] Next, the compound d which generates fluoride content carboxylic acid by the exposure of active radiation with preferred using together with the compound a is explained.

[0293] As fluoride content carboxylic acid, aliphatic carboxylic acid and aromatic fellows carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out can be mentioned, for example. As aliphatic carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out, Acetic acid, propionic acid, n-butanoic acid, isobutyric acid, valeric acid, trimethylacetic acid, A fluoride substitution thing of aliphatic carboxylic acid, such as caproic acid, heptanoic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, lauryl acid, myristic acid, pulmitic acid, stearic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, and tridecanoic acid, is mentioned. These may have a

hydroxyl group, an alkoxy group, and a halogen atom as a substituent. What contains connecting groups, such as an oxygen atom, a sulfur atom, a carbonyl group, a carboxyl group, and a sulfonyl group, in the aliphatic series chain is preferred. What is expressed with the following general formula as desirable aliphatic carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out can be mentioned.

L expresses a hydrogen atom or a fluorine atom among an $L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$ general formula. p and r express an integer of 0-15, and q expresses an integer of 1-15 independently respectively. A hydrogen atom or a fluorine atom of an alkyl chain in this general formula may be replaced by an alkyl group (preferably carbon numbers 1-5) which may be replaced with a fluorine atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-5) which may be replaced with a fluorine atom, or hydroxyl group. It is preferred that the carbon number is a fluoride substitution thing of 2-20, and saturated-fat fellows carboxylic acid that is 4-20 more preferably preferably as aliphatic carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out [above-mentioned]. By considering it as this carbon number with four or more pieces, the diffusibility of carboxylic acid resolvability to generate falls and line width change by temporality from exposure to afterbaking can be controlled more. Especially, a fluoride substitution thing of a straight chain of 4-18 carbon numbers or branching saturated-fat fellows carboxylic acid is preferred.

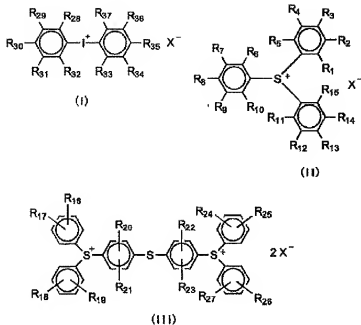
[0294]As aromatic fellows carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out [above-mentioned], it is preferred that carbon numbers are 7-20, and a fluoride substitution thing of aromatic carboxylic acid which is 7-15 more preferably and is 7-11 still more preferably. Specifically, they are benzoic acid, substituted benzoic acid, naphthoic acid, substitution naphthoic acid, anthracene carboxylic acid, and substitution anthracene carboxylic acid (here). A fluoride substitution thing of aromatic carboxylic acid — as a substituent, an alkyl group, an alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom, an aryl group, an acyl group, an acyloxy group, a nitro group, an alkylthio group, and an arylthio group are mentioned — is mentioned. Especially, a fluoride substitution thing of benzoic acid and substituted benzoic acid is preferred.

[0295]Aliphatic series or aromatic carboxylic acid replaced with these fluorine atoms. One or more of a hydrogen atom which exists in a skeleton besides carboxyl Motomochi are replaced by fluorine atom. All hydrogen atoms that exist in a skeleton besides carboxyl Motomochi preferably especially are aliphatic series or aromatic carboxylic acid (perfluoro saturated-fat fellows carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid) replaced with a fluorine atom. Thereby, sensitivity comes to be further excellent.

[0296]an onium salt compound (sulfonium salt.) which has preferably an anion of aliphatic series replaced with the above fluorine atoms, or aromatic carboxylic acid as counteranion An imide carboxylate compound or a nitrobenzyl ester compound etc. which has carboxylate groups, such as iodonium salt, is mentioned. A compound more preferably expressed with following general formula (I) - (III) is mentioned. Thereby, sensitivity, resolution, and an exposure margin come to be further excellent. From irradiating this compound with active radiation, saturated-fat fellows or aromatic carboxylic acid replaced with at least one fluorine atom equivalent to X^- of general formula (I) - (III) is generated, and it functions as a photo-oxide generating agent.

[0297]

[Formula 155]



[0298] (R₁ - R₃₇, express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or a -S-R₃₈ group independently respectively among the above-mentioned formula.) R₃₈ expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group here. X⁻ is the anion of aliphatic series or aromatic carboxylic acid replaced with at least one fluorine atom.

X⁻ is an anion of perfluoro aliphatic carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid preferably, and is an anion of the fluoride substituted alkyl carboxylic acid of four or more carbon numbers especially preferably.

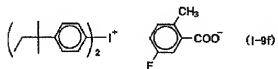
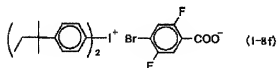
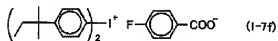
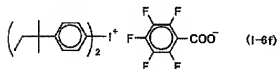
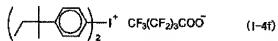
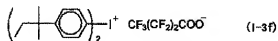
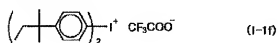
[0299] The thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group in general formula (I) - (III) which may have a substituent as the straight chain of R₁ - R₃₈ and a branched alkyl group is mentioned. As an annular alkyl group, the thing of 3-8 carbon numbers like a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl group which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R₁ - R₃₇, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy group, a hydroxyethoxy group, a propoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group is mentioned. As a halogen atom of R₁ - R₃₇, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. As an aryl group of R₃₈, the thing of 6-14 carbon numbers, such as a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl group, and a naphthyl group, is mentioned. An aryl group may have a substituent. Preferably as these substituents The alkoxy group of 1-4 carbon numbers, A halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6-10 carbon numbers, the alkenyl group of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned.

[0300] An iodonium compound or a sulfonium compound expressed with general formula (I) used by this invention - (III) has an anion of saturated-fat fellows or aromatic carboxylic acid replaced with at least one fluorine atom as the X for anion⁻. These anions are anions (-COO⁻) from which a hydrogen atom of this

carboxylic acid ($-\text{COOH}$) seceded.

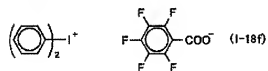
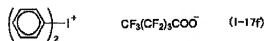
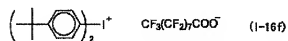
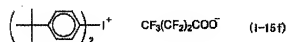
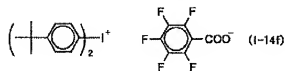
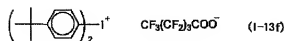
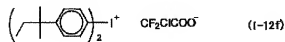
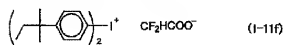
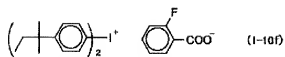
[0301] Although an example is shown below, this invention is not limited to these. Example [of a photo-oxide generating agent] (I-1f) - expressed with general formula (I) (I-36f) : [0302]

[Formula 156]



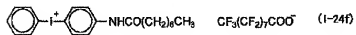
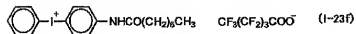
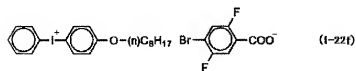
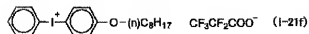
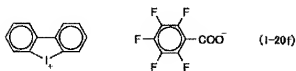
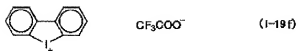
[0303]

[Formula 157]



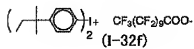
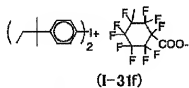
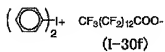
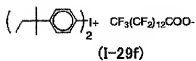
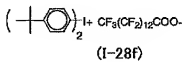
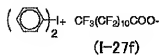
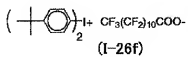
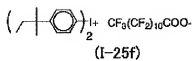
[0304]

[Formula 158]



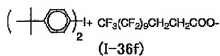
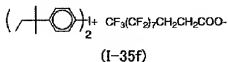
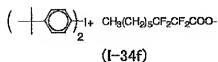
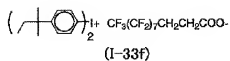
[0305]

[Formula 159]



[0306]

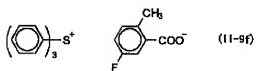
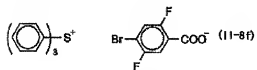
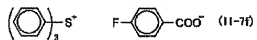
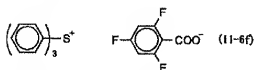
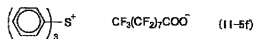
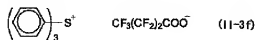
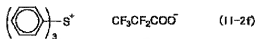
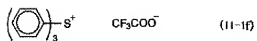
[Formula 160]



[0307]Example [of a photo-oxide generating agent] (II-1f) – expressed with general formula (II) (II-67f) :

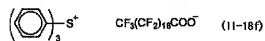
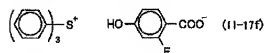
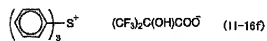
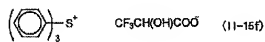
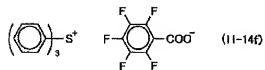
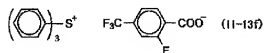
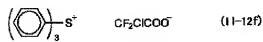
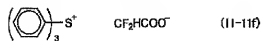
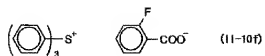
[0308]

[Formula 161]



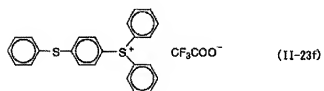
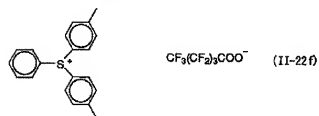
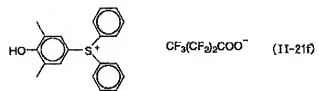
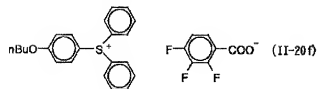
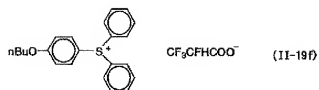
[0309]

[Formula 162]



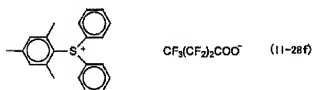
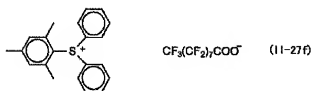
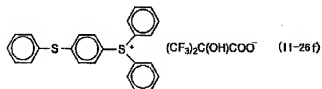
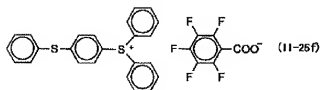
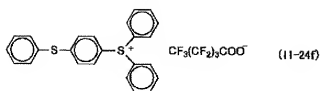
[0310]

[Formula 163]



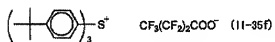
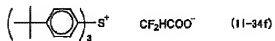
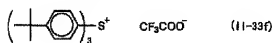
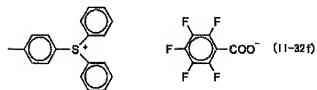
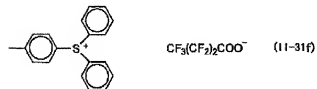
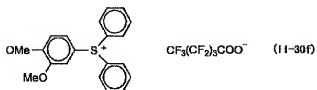
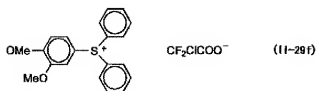
[0311]

[Formula 164]



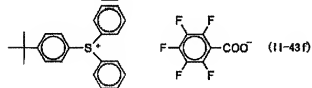
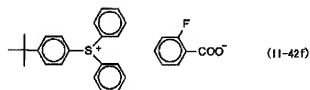
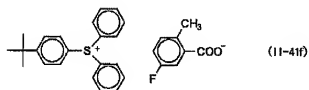
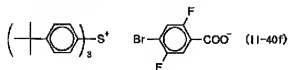
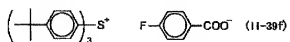
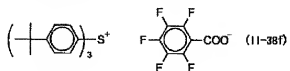
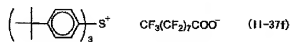
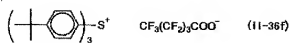
[0312]

[Formula 165]



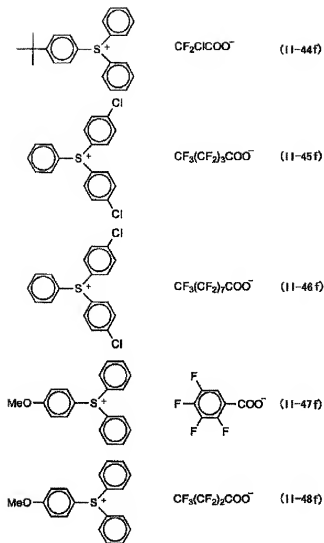
[0313]

[Formula 166]



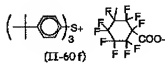
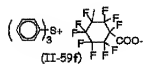
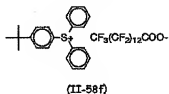
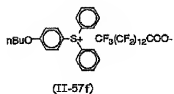
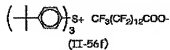
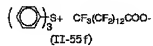
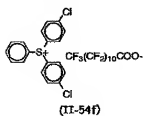
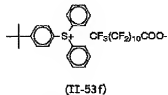
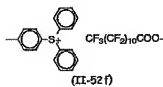
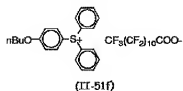
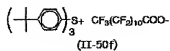
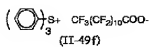
[0314]

[Formula 167]



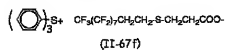
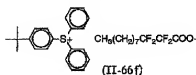
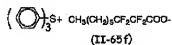
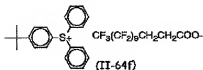
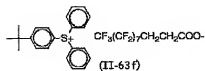
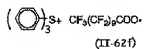
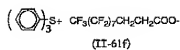
[0315]

[Formula 168]



[0316]

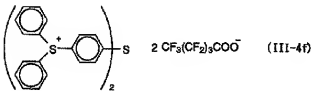
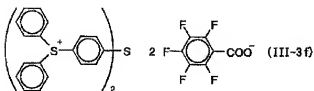
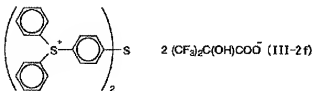
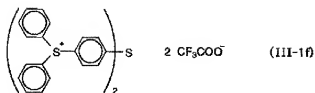
[Formula 169]



[0317]Example [of a photo-oxide generating agent] (III-1f) – expressed with general formula (III) (III-4f) :

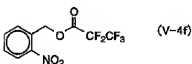
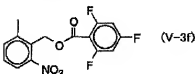
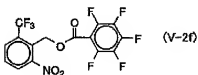
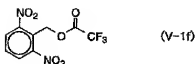
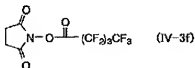
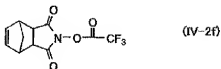
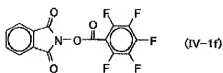
[0318]

[Formula 170]



[0319]Example [of other photo-oxide generating agents] (IV-1f) – (V-4f) : [0320]

[Formula 171]



[0321] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) can make aromatic compounds able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to corresponding carboxylic acid. The compound expressed with general formula (II) and general formula (III), For example, the phenylsulfoxide which is not replaced [aryl Grignard reagents, such as aryl magnesiumbromide, substitution, or] is made to react, and the obtained triarylsulfonium halide can be compounded by the method of carrying out salt exchange with corresponding carboxylic acid. The phenylsulfoxide which is not replaced [substitution or] and corresponding aromatic compounds using acid catalysts, such as methanesulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminium chloride, condensation, The method and diaryliodonium salt which carry out salt exchange, and a diaryl sulfide are compoundable by condensation, the method of carrying out salt exchange, etc. using the catalyst of copper acetate etc. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the method of using silver reagents, such as silver oxide, and changing into carboxylate, or ion-exchange resin. The carboxylic acid or carboxylate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial carboxylic acid halide, etc., using a commercial thing.

[0322] A thing using what is drawn from a fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer process) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) of carboxylic acid by which fluoride substitution was carried out as an anion portion is also preferred. About a manufacturing method of these fluoro aliphatic compounds, for example, "composition and a function" (editorial-supervision: — Nobuo Ishikawa, and issue:CMC Co., Ltd.) of a fluorine compound 117–118 pages of 1987, "Chemistry of Organic. Fluorine Compounds II" (American Chemical Society Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath) It is indicated to 747 – 752 pages of 1995. The telomerization method is the method of performing a radical polymerization of fluoride content vinyl compounds, such as tetrafluoroethylene, by making large alkyl halide of chain transfer constants, such as an iodide, into TEROGEN, and compounding a telomer (an example was shown in Scheme-1). Although a mixture of several compounds in which chain length differs in composition by the telomer process is obtained, it may be used with a mixture, and it may refine and this may be used.

[0323] a weight ratio of a total amount of the compound a and the compounds b–d — usually — $1/1 - 50/1$ — desirable — $1/1 - 10/1$ — it is $2/1 - 5/1$ especially preferably. The total quantity of the compound a and compound b–d is 0.5 to 20 % of the weight usually 1 to 10% of the weight of a range more preferably 0.75 to 15% of the weight to constituent total solids. Two or more compounds a and compound b–d may carry out seed content respectively.

[0324] 20 g of <composition of triphenylsulfonium NONAFURORO butane sulfonate (VII-4)> triphenylsulfonium iodide was dissolved in 500 ml of methanol, the silver oxide 12.5g was added to this, and it stirred at a room temperature for 4 hours. this solution after filtering reaction mixture and removing a silver compound — a NONAFUROROBUTAN sulfo nick — acid — 14.9 g was added and this solution was condensed. After adding 300 ml of diisopropyl ether to an obtained oily matter and fully stirring, operation excluding diisopropyl ether by decantation was repeated twice. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of objects were obtained.

[0325] < triphenylsulfonium 10 g of synthetic > triphenylsulfonium iodide of 4–dodecylbenzene sulfonate (PAG4-1) was dissolved in 500 ml of methanol, the silver oxide 4.44g was added to this, and it stirred at a room temperature for 4 hours. this solution after filtering reaction mixture and removing a silver compound — 4–dodecylbenzene sulfo nick — acid — 4.67 g was added and this solution was condensed. After adding 300 ml of diisopropyl ether to an obtained oily matter and fully stirring, operation excluding diisopropyl ether by decantation was repeated twice. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 6g of objects were obtained.

[0326] 20 g of <composition of triphenylsulfonium nonafluoro pentanoate (II-4f)> triphenylsulfonium iodide was dissolved in 500 ml of methanol, the silver oxide 12.5g was added to this, and four intervals of clear weather were agitated at a room temperature. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, 14.9 g of nonafluoro pentanoic acid was added to this solution, and this solution was condensed. After adding 300 ml of diisopropyl ether to an obtained oily matter and fully agitating, operation excluding JIISOPUROPBIRUETERU by decantation was repeated twice. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of objects were obtained.

[0327] An organic base nature compound can be used for a constituent of this invention. Since stability at the time of preservation improves further and line width change by PED decreases further by this, it is

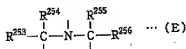
desirable. A desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen-containing basic compound is especially preferred. As desirable chemical environment, following formula (A) – (E) structure can be mentioned.

[0328]

[Formula 172]



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

[0329] A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a nitrogen containing cyclic compound (it is also called a cyclic amine compound) or a monad. As a cyclic amine compound, it is more preferred that it is polycyclic structure. As a desirable example of a cyclic amine compound, a compound expressed with a following general formula (F) is mentioned.

[0330]

[Formula 173]

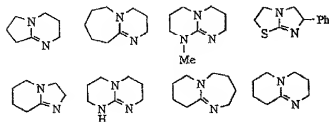


[0331] Among a formula (F), respectively, independently, Y and Z may contain the hetero atom and express the straight chain, branching, and the annular alkylene group which may be replaced. Here, as a hetero atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and an oxygen atom are mentioned. As an alkylene group, 2–10 carbon

numbers are preferred, and are 2-5 things more preferably. As a substituent of an alkylene group, a halogen atom and a halogenation alkyl group besides the alkyl group of 1-6 carbon numbers, an aryl group, and an alkenyl group is mentioned. The compound shown below is mentioned as an example of the compound shown by a general formula (F).

[0332]

[Formula 174]



[0333]Also in the above, it is 1 and 8-diazabicyclo. [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]Especially non-5-ene is preferred.

[0334]It is a compound which has especially a compound or alkylamino group including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably as a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad. As a desirable example, the aminopyridine which is not replaced [the guanidine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The aminopyrrolidine which is not replaced [the amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], the inda which is not replaced [substitution or] — the pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. The pyrimidine which is not replaced [the pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], The amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [the amino morpholine which is not replaced / the piperazine which is not replaced / the pyrazoline which is not replaced / the imidazoline which is not replaced / the pudding which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or] are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0335]As a desirable compound, especially Guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1, 3,3-tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, a piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, the 4-amino- 2, 2, and 6, 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, A pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, Although N-(2-aminoethyl) morpholine, trimethyl imidazole, triphenylimidazole, methyldiphenylimidazole, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0336]These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are used together two or more sorts.

The amount of nitrogen-containing basic compound used is usually 0.01 to 5 weight section preferably 0.001 to 10 weight section to photosensitive resin composition (except for solvent) 100 weight section. The above-mentioned effect is not acquired in less than 0.001 weight sections. On the other hand, when ten weight sections are exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0337] A chemical amplification type positive-resist constituent of this invention can be made to contain a compound etc. which have two or more phenolic OH radicals which promote solubility over a surface-active agent, a color, paints, a plasticizer, a photosensitizer, and a developing solution if needed.

[0338] To a photosensitive resin composition of this invention, it is preferred to contain a surface-active agent. Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleyl ether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPUF301, EF303, EF352 (made in new Akita Chemicals), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink), Fluorad FC430, FC431 (made by Sumitomo 3M), Fluorochemical surfactants, such as Asahi guard AG710, the Sir chlorofluorocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, and SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), Organosiloxane polymer KP341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), an acrylic acid series or methacrylic acid series (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry), Troysol S-366 (made in Troy Chemical), etc. can be mentioned. Also in these surface-active agents, a fluorine system or a silicon system surface-active agent is preferred in respect of spreading nature and developing defect reduction. Loadings of a surface-active agent are usually 0.01 % of the weight - 1 % of the weight preferably to solid content of all the constituents in a constituent of this invention 0.01 % of the weight - 2% of the weight. these surface-active agents are one-sort independent -- it is -- it can use combining two or more sorts.

[0339] Sensitivity can be given to i or g line for a chemical amplification type positive resist of this invention by making a long wavelength field carry out sensitization from far-ultraviolet [in which adds a spectral sensitization agent which is listed below and an acid generator to be used does not have absorption]. As a suitable spectral sensitization agent, specifically Benzophenone, p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone, P,p'-tetraethyl ethylamino benzophenone, 2-chloro thioxan ton, Antron, 9-ethoxyanthracene, anthracene, pyrene, perylene, Phenothiazin, benzyl, an acridine orange, a benzoflavin, Setoflavin T, 9,10-diphenylanthracene, 9-fluorenone, An acetophenone, phenanthrene, 2-nitrofluorene, 5-nitroacenaphthene, Benzoquinone, a 2-chloro-4-nitroaniline, N-acetyl-p-nitroaniline, P-nitroaniline, N-acetyl-4-nitro 1-naphthylamine, PIKURAMIDO, anthraquinone, 2-ethylanthraquinone, 2-tert-butylanthraquinone, Although it is 1,2-benz Anthraquinone, 3-methyl-1,3-diaza-1,9-benz anthrone, dibenzal acetone, 1,2-naphthoquinone, a 3,3'-carbonyl screw (5,7-dicarbomethoxycoumarin), coronene, etc., it is not limited to these.

[0340] As a compound which has two or more phenolic OH radicals which promote solubility over a developing solution, A polyhydroxy compound is mentioned and preferably to a polyhydroxy compound. Phenols, resorcinol, phloroglucine, fluoro GURUSHIDO, 2,3,4-trihydroxy benzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, alpha, alpha', alpha''-tris (4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropyl benzene, There are tris(4-hydroxyphenyl) methane, tris(4-hydroxyphenyl) ethane, and 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane.

[0341] As a solvent which can melt a chemical amplification type positive-resist constituent of this invention in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, can be applied on a base material, and can be used, Ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, Gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N, and N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0342] The above-mentioned chemical amplification type positive-resist constituent on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device A spinner, A good resist pattern can be obtained by exposing through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a coating machine, and developing negatives by performing bake.

[0343] As a developing solution of a chemical amplification type positive-resist constituent of this invention, For example, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as sodium phosphate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amine, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amine, such as the 2nd amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyl-diethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Amide, such as a formamide and an acetamide, tetramethylammonium hydroxide, Trimethyl (2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, Tributyl methylammonium hydroxide, tetraethanol ammonium hydroxide, Methyl triethanol ammonium hydroxide, BENJIRUMECHIRU diethanol ammonium hydroxide, Quarternary ammonium salt, such as BENJIRUJI methylethanol ammonium hydroxide, benzyl triethanol ammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, and tetrabutylammonium hydroxide, There are solution of alkali, such as cyclic amines, such as pyrrole and piperidine, etc.

[0344]

[Example] Hereafter, although this invention explains still more concretely, this invention is not limited to these.

(Resin, the acid generator, organic base, surface-active agent which were used in the example) Composition of resin of this invention is compoundable even if it uses any of the method of using vinyl ether, and the acetal exchange buffering method using alcohol and alkyl vinyl ether, about acetalization.

[Composition of synthetic example I-1 vinyl ether] Ethyl vinyl ether was mixed in phenethyl alcohol, mercury acetate was added there, and it stirred at the room temperature for 12 hours. After extracting and rinsing with ethyl acetate and water, phenethyl vinyl ether (X-1) which is an object was obtained by distillation

under reduced pressure.

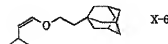
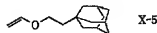
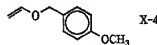
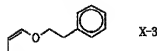
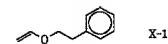
[Composition of synthetic example I-2 vinyl ether] Ethyl vinyl ether was mixed in phenethyl alcohol, the palladium 1 and 10 phenanthroline complexes were mixed there, and it stirred at the room temperature for 20 hours. After extracting and rinsing with ethyl acetate and water, phenethyl vinyl ether (X-1) which is an object was obtained by distillation under reduced pressure.

[Composition of synthetic example I-3 vinyl ether] 2-chloroethyl vinyl ether was added to the THF solution of phenylmagnesiumbromide or phenyllithium, and heating flowing back was carried out for 16 hours. After extracting and rinsing with ethyl acetate and water, phenethyl vinyl ether (X-1) which is an object was obtained by distillation under reduced pressure.

[The synthetic example I-4-10] The same method as the synthetic example I-1 was chosen suitably, and vinyl ether of X-2 to X-6 was obtained, respectively.

[0345]

[Formula 175]



[0346][Synthetic example II-1] The polymerization reaction was performed by dissolving 32.4 g (0.2 mol) of p-acetoxystyrene in 120 ml of butyl acetate, adding 0.033 g of azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitrile) 3 times every 2.5 hours at 80 °C under a nitrogen air current and stirring, and finally continuing stirring for further 5 hours. Reaction mixture was supplied to 1200 ml of hexane, and white resin was deposited. It dissolved in 150 ml of methanol after drying the obtained resin. The solution of 50 ml of 7.7 g (0.19 mol) of sodium hydroxide / water was added to this, and it was made to hydrolyze by carrying out heating flowing back for 3 hours. Then, 200 ml of water was added and diluted, chloride neutralized, and white resin was deposited. The resin was then washed with water, and it was rinsed and dried. It dissolved in 200 ml of tetrahydrofurans, and dropping and reprecipitation were performed, stirring violently in the ultrapure water of 5L. This reprecipitation operation was repeated 3 times. 120 g of obtained resin was dried in the vacuum dryer for 12 hours, and the poly (p-hydroxystyrene) alkalis soluble resin R-1 was

obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 15000.

[0347][Synthetic example II-2] Based on the conventional method, drying, 35.25g (0.2 mol) of p-tert-butoxystyrene monomers which carried out distillation refining, and 5.21 g (0.05 mol) of t-Bu styrene monomers were dissolved in 100 ml of tetrahydrofurans. The polymerization reaction was performed by adding 0.033 g of azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitrile) 3 times every 2.5 hours at 80 °C under a nitrogen air current and stirring, and finally continuing stirring for further 5 hours. Reaction mixture was supplied to 1200 ml of hexane, and white resin was deposited. It dissolved in 150 ml of tetrahydrofurans after drying the obtained resin. After adding 4N chloride to this and making it hydrolyze by carrying out heating flowing back for 6 hours, it reprecipitates to the ultrapure water of 5L, and the resin was carried out this resin, and it was rinsed and dried. It dissolved in 200 ml of tetrahydrofurans, and dropping and reprecipitation were performed, stirring violently in the ultrapure water of 5L. This reprecipitation operation was repeated 3 times. 120 g of obtained resin was dried in the vacuum dryer for 12 hours, and the poly (p-hydroxystyrene / t-butylstyrene) copolymer alkalis soluble resin R-2 was obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 12000.

[0348][Synthetic example II-3] The Nippon Soda Co., Ltd. make and poly (p-hydroxystyrene) (VP8000) were used as the alkalis soluble resin R-3. Weight average molecular weight was 9800.

[0349]

[Synthetic example III-1]

Alkalis soluble resin R-3 obtained by synthetic example II-3 80 ml of 20g propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) was dissolved in the flask, distillation under reduced pressure was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become low enough, 7.0 g and 50 mg of p-toluenesulfonic acid were added, the vinyl ether X-1 obtained in the synthetic example I-1 was stirred at the room temperature for 1 hour, triethylamine was added, and the reaction was ended. The alkalis soluble resin B-1 which has a substituent which distills off PGMEA for ethyl acetate, water, and azeotropy by decompression distilling off to reaction mixture, and starts this invention in ethyl acetate at it after rinsing further, addition and was obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 11000.

[0350]

[Synthetic example III-2]

Alkalis soluble resin R-3 obtained by synthetic example II-3 80 ml of 20g propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) was dissolved in the flask, distillation under reduced pressure was performed, and azeotropy distilling off of water and the PGMEA was carried out. After water checked having become low enough, 7.0 g, 6.5g of t-butylvinyl ether, and 50 mg of p-toluenesulfonic acid were added, phenethyl alcohol was stirred at the room temperature for 1 hour, triethylamine was added, and the reaction was ended. The alkalis soluble resin B-1 which has a substituent which distills off PGMEA for ethyl acetate, water, and azeotropy by decompression distilling off to reaction mixture, and starts this invention in ethyl acetate at it after rinsing further, addition and was obtained. The weight average molecular weight of the obtained resin was 11000.

[0351]Similarly, the alkalis soluble resin shown in the following table 1 and the resin B-2 to B-12 which has a substituent concerning this invention using vinyl ether were obtained. Similarly, using the alkalis soluble

resin and vinyl ether which were shown in the following table 1, the same resin as the above was compounded, and also 1.5 g of pyridine and the acetic anhydride 1.5g were added there, it stirred at the room temperature for 1 hour, and the alkalis soluble resin B-13 to B-24 which has a substituent concerning this invention was obtained.

[0352]

[Table 1]

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー	使用した酸無水物
B-1	X-1	R-3	なし
B-2	X-2	R-3	なし
B-3	X-3	R-3	なし
B-4	X-4	R-3	なし
B-5	X-5	R-3	なし
B-6	X-6	R-3	なし
B-7	X-1	R-2	なし
B-8	X-2	R-2	なし
B-9	X-3	R-2	なし
B-10	X-4	R-2	なし
B-11	X-5	R-2	なし
B-12	X-6	R-2	なし
B-13	X-1	R-3	無水酢酸
B-14	X-2	R-3	無水酢酸
B-15	X-3	R-3	無水酢酸
B-16	X-4	R-3	無水酢酸
B-17	X-5	R-3	無水酢酸
B-18	X-6	R-3	無水酢酸
B-19	X-1	R-1	無水酢酸
B-20	X-2	R-1	無水酢酸
B-21	X-3	R-1	無水酢酸
B-22	X-4	R-1	無水酢酸
B-23	X-5	R-1	無水酢酸
B-24	X-6	R-1	無水酢酸

[0353] B-2 to B-24 was similarly obtained from the alcohol which corresponds even if it uses the above-mentioned acetal exchange buffering method, and t-butylvinyl ether.

[0354][Synthetic example IV-1] The resin C-1 was obtained using the alkalis soluble resin shown in the following table 2, and the ethyl vinyl ether (Y-1) shown with a following formula.

[0355]

[Formula 176]



[0356]

[Table 2]

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー
C-1	Y-1	R-3

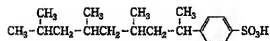
[0357] Poly (p-1-benzyloxy 1-methylethoxy styrene / p-hydroxystyrene / p-tert-butoxystyrene) given in JP,8-123032,A was used as the resin C-2.

[0358][The synthetic example V-1] (Composition of D-1)

A commercial triarylsulfonium Cl salt (product triphenylsulfonium chloride made from Fluka 50% solution), The solution 19.9g (0.030 mol) of mixtures, such as triphenylsulfonium and a 4,4'-bis(diphenylsulfonio)diphenylsulfide, was dissolved in 200 ml of ion exchange water. In this solution, 400 ml of ion-exchange-water solution of 10.5 g (0.030 mol) of Na salt of the hard type (branch-type) dodecylbenzenesulfonic acid of the following structure was added under stirring at the room temperature. The depositing ** tone solid was separated by decantation, and it rinsed with the ion exchange water 1L. The obtained ** tone solid is dissolved in 100 ml of acetone, it supplied to 500 ml of ion exchange water under stirring, and it was made to recrystallize. As a result of drying a sludge at 50 ** under a vacuum, the glassy solid 15.5g was obtained. By NMR measurement, it checked that this solid was an acid generator (D-1) which is an object.

[0359]

[Formula 177]



[0360][The synthetic example V-2] (Composition of D-2)

68 g (0.174 mol) of triphenylsulfonium iodide and the silver oxide 42.5g (0.183 mol) were dissolved in 500 ml of methanol, and it agitated at the room temperature for 5 hours. After the ** exception's having carried out insoluble matter, adding the triisopropyl benzenesulfonic acid 59.4g (0.209 mol) and agitating at a room temperature for 3 hours, it condensed, and was considered as the granular material and it was rinsed. The obtained granular material was recrystallized in ethyl acetate/acetone =6/4, and 50g of acid generators (D-2) which are an object were obtained. Structure was checked in NMR.

[0361][The synthetic example V-3] (Composition of D-3)

Carried out agitation mixing of 7 g of diphosphorus pentaoxide, and 70 g of the methanesulfonic acid, and it was made to dissolve, and agitated at the room temperature. 25 g (0.124 mol) of diphenyl sulfoxide and n-butoxybenzene 20.4g (0.136 mol) were added and agitated, and it agitated at 50 ** for 4 hours. 500 ml of ice water was filled with the obtained reaction mixture, and washing was used twice with 150 ml of toluene, it was made alkalescence by tetramethylammonium hydroxide, and the solution of BUTOKISHIFENIRU diphenyl sulfonium methanesulfonate was obtained. After adding and agitating 1000 ml of ethyl acetate to this, the solution which added butanol to 2-sulfo benzoic acid cyclic anhydride 26g (0.14 mol) was added and agitated. Since liquids were separated to an organic phase and the aqueous phase, 500 ml of tetramethylammonium hydroxide solution washed twice 10%, three rinsings carried out further, the organic phase was dried and condensed and the acid generator (D-3) which is an object was obtained.

[0362][The synthetic example V-4] (Composition of D-4)

1) 25 g of synthetic pentafluorobenzene sulfonyl chloride of the pentafluorobenzene sulfonic acid tetramethylammonium salt was dissolved in 100 ml of bottom methanol of ice-cooling, and the tetramethylammonium hydroxide solution 100g was slowly added to this 25%. When stirred at the room temperature for 3 hours, the solution of the pentafluorobenzene sulfonic acid tetramethylammonium salt was obtained. This solution was used for the salt exchange with sulfonium salt and iodonium salt.

2) Synthetic t-amyl benzene 60g of JI (4-t-amyl phenyl) iodonium pentafluorobenzene sulfonate (D-4), the potassium iodate 39.5g, the acetic anhydride 81g, and 170 ml of dichloromethane were mixed, and the bottom concentrated sulfuric acid 66.8g of ice-cooling was slowly dropped at this. After agitating under ice-cooling for 2 hours, it agitated at the room temperature for 10 hours. 500 ml of water was added to reaction mixture under ice-cooling, and when this was condensed after dichloromethane extracted and sodium bicarbonate and water washed the organic phase, JI (4-t-amyl phenyl) iodonium sulfate was obtained. This sulfate was added to the solution of an excessive amount of pentafluorobenzene sulfonic acid tetramethylammonium salts. 500 ml of water was added to this solution, and when this was condensed after dichloromethane extracted and tetramethylammonium hydroxide solution and water washed the organic phase 5%, JI (4-t-amyl phenyl) iodonium pentafluorobenzene sulfonate (D-4) was obtained.

[0363][The synthetic example V-5] (Composition of D-5)

50 g of diphenyl sulfoxide was dissolved in 800 ml of benzene, 200 g of aluminium chlorides were added to this, and it flowed back for 24 hours. The ice 2L was slowly filled with reaction mixture, 400 ml of concentrated hydrochloric acid was added to this, and it heated at 70 °C for 10 minutes. After washing and filtering this solution with 500 ml of ethyl acetate, what dissolved the ammonium iodide 200g in 400 ml of water was added. When the depositing granular material was washed and dried with ethyl acetate after rinsing, **** and, 70g of triphenylsulfonium iodide was obtained. 30.5 g of triphenylsulfonium iodide was dissolved in 1000 ml of methanol, the silver oxide 19.1g was added to this solution, and it agitated at the room temperature for 4 hours. The solution was filtered and the solution of an excessive amount of pentafluorobenzene sulfonic acid tetramethylammonium salts was added to this. Reaction mixture was condensed, this was dissolved in 500 ml of dichloromethane, and tetramethylammonium hydroxide solution and water washed this solution 5%. When the organic phase was condensed after desiccation with anhydrous sodium sulfate, triphenylsulfonium pentafluorobenzene sulfonate (D-5) was obtained.

[0364][The synthetic example V-6] (Composition of D-6)

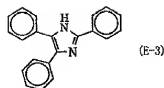
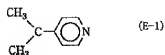
If 50 g (product triphenylsulfonium chloride made from Fluka 50% solution) of triarylsulfonium chloride is dissolved in 500 ml of water and the solution of an excessive amount of pentafluorobenzene sulfonic acid tetramethylammonium salts is added to this, oil has deposited. When the oil obtained by removing a supernatant fluid by decantation was rinsed and it dried, triarylsulfonium pentafluorobenzene sulfonate (D-6) was obtained.

[0365]1-diazo 1-methylsulfonyl 4-phenylbutan-2-one given in JP,8-123032,A was used as the acid generator D-7. Respectively, D-8 and D-9 were illustrated previously, and (II-4f) express (II-5).

[0366](E-1) of the following structure, (E-2), and (E-3) were used as an organic base.

[0367]

[Formula 178]



[0368] As a surface-active agent (F-1), the megger fuck R08 (made by Dainippon Ink) was used. As a surface-active agent (F-2), Troysol S-366 (made in Troy Chemical) was used.

[0369] (Examples 1-22, comparative examples 1-3)

[Preparation and evaluation of a photosensitive composition] Each raw material shown in the following table 3 was dissolved in PGMEA(propylene-glycol-monomethyl-ether acetate)8g, it filtered with a 0.2-micrometer filter, and the resist solution was created. The amount of the surface-active agent used was 0.0035g. Using the spin coater, this resist solution was applied on the silicon wafer, was dried with the vacuum absorption type hot plate for 130 ** and 60 seconds, and the resist film of 0.3 micrometer of thickness was obtained.

[0370]

[Table 3]

表3

	樹脂	樹脂の量(g)	酸発生剤	酸発生剤の量(g)	有機塩基	有機塩基の量(g)	界面活性剤
実施例 1	B-1	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 2	B-2	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 3	B-3	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 4	B-4	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 5	B-5	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 6	B-6	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 7	B-3	1.95	D-1/D-8	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 8	B-2	1.95	D-1/D-9	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 9	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 10	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 11	B-5	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 12	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 13	B-1	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 14	B-2	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 15	B-3	1.95	D-4	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 16	B-4	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 17	B-5	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 18	B-6	1.95	D-2/D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 19	B-6	1.95	D-2/D-6	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 20	B-8	1.95	D-2/D-5	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 21	B-6	1.95	D-4/D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 22	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-1/E-2	0.002	F-1
比較例 1	C-1	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 2	C-2	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 3	C-1	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

[0371] All the using rates of D-2/D-3, D-2/D-4, D-2/D-6, D-2/D-5, and D-4/D-5 were 50:50 among Table 3. The using rate of F-2-/F-1 of Examples 17 and 18 was 50:50. The using rate of E-2/E-3 of Examples 19 and 20 was 60:40. The using rate of E-1/E-2 of Example 22 was 50:50. These using rates are the same also in Table 5.

[0372] This resist film was irradiated by using an electron beam irradiation device (accelerating voltage 50KeV). An after-exposure 100 °C hot plate performed heating for 60 seconds, and it was promptly immersed for 60 seconds in 0.26N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, and rinsed and dried with water for 30 seconds. Thus, the pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and the performance of resist was evaluated. The result is shown in Table 4. Resolution expresses the marginal resolution in the light exposure reproducing the mask pattern of a 0.15-micrometer line and space. The obtained resist pattern was observed by an optical microscope or SEM, and the degree of the inverse tapered shape of a resist pattern was observed. The degree of inclination of the inverse tapered shape of a pattern made x that by which O has very few things (almost rectangular profile) observed, and the inverse tapered shape of O and a pattern is clearly observed in few things. After neglecting the resist film obtained as mentioned above for 240 minutes under a high vacuum within an electron beam irradiation device, like the above, negatives were exposed and developed and the resist pattern was formed. The marginal resolution (A) of the pattern produced by neglecting it for 240 minutes under a high vacuum as mentioned above and the marginal resolution (B) of the pattern obtained without neglecting it under a high vacuum were measured, and the rate of change was calculated as follows. The smaller one of the value is good.

Rate-of-change = $\{1 - (B - A) / (B)\} \times 100$ [0373]

[Table 4]

表 4			
実施例 No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	変動変動率(%)
1	0.13	⊙	<2
2	0.13	⊙	<2
3	0.13	○	<2
4	0.13	○	<2
5	0.12	○	<2
6	0.13	⊙	<2
7	0.12	⊙	<2
8	0.12	⊙	<2
9	0.13	○	<2
10	0.13	⊙	<2
11	0.13	○	<2
12	0.12	○	<2
13	0.13	○	<2
14	0.12	○	<2
15	0.12	○	<2
16	0.13	○	<2
17	0.13	○	<2
18	0.12	○	<2
19	0.13	○	<2
20	0.13	⊙	<2
21	0.13	○	<2
22	0.13	○	<2
比較例 1	0.12	x	8
比較例 2	0.13	x	10
比較例 3	0.13	x	8

[0374] Although the positive resist composition of each example concerning this invention obtained the

result which should be satisfied, respectively, especially its resist composition of each comparative example was dissatisfied about the line width variation by resist pattern shape and length soaking time, so that clearly from the result of Table 4.

[0375](Examples 23–56, comparative examples 4–6) Except having prepared resin of the structural unit shown by general formula (I), (II), and (III) as shown in the following table 5, resist liquid was produced like Examples 1–22, and a 0.3-micrometer resist film was obtained similarly. The result evaluated by the same method as Examples 1–22 about the line width variation depended every length within resolution, a resist pattern profile, and a vacuum chamber is shown in Table 6.

[0376]

[Table 5]

表5

	樹脂	樹脂の組成比	樹脂の量(g)	酸発生剤	酸発生剤の量(g)	有機塩基	有機塩基の量(g)	評価特性
実施例 23	B-13	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 24	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 25	B-15	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 26	B-16	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 27	B-17	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 28	B-18	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 29	B-7	16/7/78	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 30	B-8	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 31	B-9	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 32	B-10	17/7/25	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 33	B-11	17/7/25	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 34	B-12	16/7/78	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 35	B-19	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 36	B-20	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 37	B-21	20/10/70	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 38	B-28	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 39	B-28	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 40	B-24	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 41	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 42	B-14	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 43	B-14	18/10/72	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 44	B-14	18/10/72	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 45	B-14	18/10/72	1.95	D-6	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 46	B-12	16/7/78	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 47	B-12	16/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 48	B-12	16/7/78	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 49	B-12	16/7/78	1.95	D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 50	B-12	16/7/78	1.95	D-6	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 51	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 52	B-12	16/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 53	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 54	B-12	16/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 55	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 56	B-15	15/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
比較例 4	C-1	400/60	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 5	C-2	300/100	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 6	C-1	400/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

[0377]

[Table 6]

表 6

実施例 No.	滑液力 (μm)	レジストパターン形状	線幅変動率 (%)
23	0.13	○	<2
24	0.13	○	<2
25	0.13	○	<2
26	0.13	◎	<2
27	0.12	○	<2
28	0.13	○	<2
29	0.13	◎	<2
30	0.13	○	<2
31	0.12	○	<2
32	0.13	◎	<2
33	0.13	○	<2
34	0.13	○	<2
35	0.12	○	<2
36	0.13	○	<2
37	0.12	○	<2
38	0.13	○	<2
39	0.13	○	<2
40	0.12	○	<2
41	0.13	◎	<2
42	0.13	○	<2
43	0.13	◎	<2
44	0.13	○	<2
45	0.12	○	<2
46	0.12	○	<2
47	0.13	○	<2
48	0.12	○	<2
49	0.13	○	<2
50	0.13	○	<2
51	0.12	◎	<2
52	0.12	◎	<2
53	0.12	○	<2
54	0.12	○	<2
55	0.12	◎	<2
56	0.12	◎	<2
比較例 4	0.12	×	10
比較例 5	0.13	×	8
比較例 6	0.12	×	10

[0378] Although improvement much more about the line width variation depended every length within a resist pattern profile and a vacuum chamber was made and especially the positive resist composition of each example concerning this invention obtained the result which should be satisfied, respectively, so that clearly from the result of Table 6, Especially the resist composition of each comparative example was dissatisfied about the line width variation depended every length within a resist pattern profile and a vacuum chamber.

[0379]

[Effect of the Invention] According to this invention, the chemical amplification type positive resist composition in which the line width variation depended every length within a resist pattern profile and a vacuum chamber has been improved is provided.

[Translation done.]